# UNTERSUCHUNGEN ZUR SPEKTRALEN SENSIBILISIERUNG DES LADUNGSDURCHTRITTS DURCH DIE PHASENGRENZE ZINKOXID / ELEKTROLYT

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Udo Bode
aus Bockenem

Göttingen 1976

# UNTERSUCHUNGEN ZUR SPEKTRALEN SENSIBILISIERUNG DES LADUNGSDURCHTRITTS DURCH DIE PHASENGRENZE ZINKOXID / ELEKTROLYT

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Udo Bode
aus Bockenem

Göttingen 1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent : Prof. Dr. K. Hauffe
Korreferent : Prof. Dr. W. Lüttke

Tag der Einreichung der Arbeit: 25.5.1976

Tag der mündlichen Prüfung : 1.7.1976

Herrn Prof. Dr. K. Hauffe danke ich für sein reges Interesse und die wohlwollende Förderung dieser Arbeit sowie für die vielen wertvollen Hinweise und anregenden Gespräche, zu denen er sich stets bereit fand.

Meinen Kollegen, insbesondere Herrn Dr. J. Range, danke ich für die lehrreichen Diskussionen, für viele nützliche Ratschläge und die freundliche Hilfsbereitschaft beim Zustandekommen dieser Arbeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534921_0043

Inhaltsverzeichnis


| | | Seite |
|---|---|---|
| 1. | EINLEITUNG | 1 |
| 2. | PROBLEMSTELLUNG | 4 |
| 3. | EXPERIMENTELLES | 9 |
| 3.1. | Elektrochemische Messungen | 9 |
| 3.2. | Elektrostatische Messungen | 14 |
| 3.3. | Optische Messungen | 16 |
| 3.4. | Adsorptionsmessungen | 18 |
| 3.5. | Herkunft und Reinheit der Chemikalien | 20 |
| 4. | MODELLVORSTELLUNGEN | 22 |
| 4.1. | Kristallographischer Aufbau und Bändermodell des Zinkoxids | 22 |
| 4.2. | Modellvorstellungen zur spektralen Sensibilisierung | 24 |
| 4.3. | Ladungs- und Potentialverteilung an der Phasengrenze ZnO/Elektrolyt | 26 |
| 4.4. | Die Lage elektronischer Austauschniveaus an der Phasengrenze ZnO/Elektrolyt | 30 |
| 5. | MESSUNGEN UND DISKUSSION | 35 |
| 5.1. | Vergleich der Strukturen und Eigenschaften von Sensibilisatorfarbstoffen | 35 |
| 5.2. | Untersuchungen an Mono-Farbstoff-Systemen | 43 |
| 5.2.1. | Messungen mit Rhodamin B und Rose bengale (Xanthenfarbstoffe) | 43 |
| 5.2.1.1. | pH-Abhängigkeit der Sensibilisierung | 43 |
| 5.2.1.2. | Sensibilisierung in methanolischen Lösungen | 50 |
| 5.2.1.3. | Einfluß von Leitsalz-Ionen auf die Sensibilisierung | 53 |
| 5.3. | Messungen mit Xanthenfarbstoffen in Gegenwart umladbarer Ionen | 55 |
| 5.3.1. | Photostrommessungen | 55 |
| 5.3.2. | Fluoreszenzmessungen | 60 |
| 5.3.3. | Adsorptionsmessungen | 62 |

| | | Seite |
|---|---|---|
| 5.3.4. | Remissionsmessungen und Vergleich mit Photostrommessungen | 68 |
| 5.3.5. | Entladungsmessungen in der elektrochemischen Zelle | 70 |
| 5.3.6. | Entladungsmessungen an ZnO/Harz-Schichten | 74 |
| 5.3.7. | Zur Kinetik der Cosensibilisierung | 75 |
| 5.4. | Untersuchungen an einem Triphenylmethan-farbstoff (Kristallviolett) | 80 |
| 5.5. | Untersuchungen an einem Thiazinfarbstoff (Methylenblau) | 87 |
| 5.6. | Untersuchungen an binären Farbstoffsystemen | 95 |
| 5.6.1. | Messungen am System Orange I/II-Rhodamin B | 95 |
| 5.6.2. | Messungen am System Methylenblau-Rhodamin B | 99 |
| 6. | ZUSAMMENFASSUNG | 103 |
| 7. | LITERATURVERZEICHNIS | 106 |

## 1. EINLEITUNG

Bei chemischen und photochemischen Reaktionen an Halbleiteroberflächen spielt der Ladungsträgeraustausch zwischen Festkörper und Adsorbat eine entscheidende Rolle. Diese Prozesse, die technische Bedeutung bei der heterogenen Katalyse, in der Silberhalogenid- und der Elektrophotographie haben, laufen an der Phasengrenze Halbleiter/Gas oder Halbleiter/Elektrolyt ab, wobei den Fehlordnungs- und Randschichterscheinungen der halbleitenden Festkörper eine besondere Bedeutung zukommt. Eine ausführliche Darstellung der Fehlordnungsphänomene und ihr Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit wurde u.a. von HAUFFE gegeben [1]. HAUFFE und Mitarbeiter [2] haben die Kinetik der Chemisorption als Primär- und des anschließenden Elektronenaustausches als Folgeschritt bei katalytischen Reaktionen, die an Halbleiter-Oberflächen ablaufen, mittels der Raumladungstheorie beschrieben.

Als Untersuchungsmethode für den Ladungsträgerdurchtritt an der Phasengrenze Halbleiter/Elektrolyt bieten sich elektrochemische Messungen an, die erstmalig von BRATTAIN und GARRETT [3] mit Germanium-Elektroden in einer elektrochemischen Kette ausgeführt wurden. Von BOHNENKAMP und ENGELL [4] wurde dieses Verfahren zur Bestimmung der differentiellen Kapazität an der Grenzfläche Germanium/Elektrolyt verwendet, um Aussagen über die Ladungsverteilung an der Phasengrenze zu erhalten. Die elektrochemische Methode gestattet zudem, die Kinetik des Elektronenaustausches zwischen Halbleiter und Redoxelektrolyt

zu untersuchen. Dabei kann der Ladungsübertritt elektrodenseitig nur mit dem Leitungs- oder Valenzband erfolgen. Im Bereich der verbotenen Zone des Halbleiters ist, wenn man von Haftstellenniveaus absieht, ein Elektronendurchtritt ausgeschlossen.

Die allgemeine Durchtrittsreaktion, die sich z.B. für einen Farbstoff formulieren läßt gemäß

$$F(solv) \rightleftharpoons F(ads) \overset{h\nu}{\rightleftharpoons} F^{*}(ads) \longrightarrow F^{+}(ads) + e'(\text{Halbleiter})$$

kann quantenmechanisch als Tunnelprozeß aufgefaßt werden. Das chemische Potential der Elektronen im Halbleiter ist unter gewissen Voraussetzungen identisch mit dem Fermipotential, wie SCHOTTKY in einer eingehenden Darstellung zeigen konnte [5]. Mittels des Bändermodells kann die Lage der Bandkanten und damit die experimentell zugänglichen Größen wie Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität eindeutig angegeben werden.

Dieser Zusammenhang zwischen thermodynamisch definierten Größen und elektronischen Energieniveaus ist bei einzelnen solvatisierten Teilchen, die als Redoxpartner fungieren, nicht mehr gegeben. Das Problem einer theoretischen Beschreibung besteht darin, das Fermipotential des Halbleiters, dem im Elektrolyt das Standard-Fermipotential des Redoxsystems entspricht, die Molekülorbitale dieses Redoxpartners, der ein organisches Molekül sein kann, energetisch in Beziehung zu setzen.

GURNEY [6] beschreibt die Durchtrittsreaktion zwischen Metallelektrode und Redoxelektrolyt als elektronischen Tunnelprozeß. Diese Vorstellung wird von GERISCHER [7] auf Halbleiter-Elektroden erweitert. Weiterführende theoretische Betrachtungen stammen von MARCUS [8], die von MORRISON [9] für spezielle Probleme auf Halbleiter übertragen wurden.

## 2. PROBLEMSTELLUNG

Die ersten Messungen an Zinkoxid-Elektroden stammen von DE-WALD [10], der auch schon damals modellmäßig Redox-Reaktionen zwischen Halbleiter und Elektrolyt diskutierte [11] . Im folgenden wurden elektrochemische Untersuchungen an Zinkoxid von GERISCHER [12] und HAUFFE [13] veröffentlicht, wobei die Messungen von HAUFFE und Mitarbeitern besonders unter dem Gesichtspunkt der spektralen Sensibilisierung ausgeführt wurden, die an Zinkoxid erstmalig von PUTZEJKO und TERENIN [14] beobachtet wurde. Der Effekt der Sensibilisierung ist aus der Silberhalogenid-Photographie hinreichend bekannt und, obwohl der photochemische Mechanismus hier grundsätzlich ein anderer ist, lassen sich die Primärprozesse mit denen in der Elektrophotographie vergleichen.

Man verwendet dabei ein mit einem Elektrolyten getränktes Papier als leitfähige Unterlage, auf das eine ZnO-Harzschicht mittels einer Dispersion aus feinkristallinem ZnO-Pulver in einer Toluol-Harz-Lösung aufgebracht wird. Diese Schicht wird nun mit einer Corona-Entladung elektrostatisch negativ aufgeladen und anschließend bildmäßig belichtet. Hierdurch erhält man ein latentes Ladungsbild, da durch Photoleitung die Aufladung der durch Licht getroffenen Bezirke zur Unterlage abfließt, während sie an den unbelichteten Stellen erhalten bleibt. Dieses elektrostatische Bild wird anschließend durch einen Trocken-Toner oder durch eine Toner-Flüssigkeit mit Hilfe geladener Farbstoffteilchen sichtbar gemacht.

Eine Photoleitung des Zinkoxids erreicht man durch Bildung von Elektronen-Lochpaaren im Oberflächenbereich bei Einstrahlen von Licht mit einer Energie von $\lambda$ = 3,2 eV [15], die dem Bandkantenabstand von Leitungs- und Valenzband entspricht. Licht dieser Energie liegt mit einer Wellenlänge von $\lambda$ = 380 nm im UV-Bereich des Spektrums. Für die praktische Verwendung von Zinkoxid als Photohalbleiter in der Elektrophotographie ist jedoch im Hinblick auf eine farbtonrichtige Schwarz-Weiß-Wiedergabe der Bildvorlage die Belichtung mit sichtbarem Licht wünschenswert. Dies erreicht man durch spektrale Sensibilisierung des Zinkoxids mit organischen Farbstoffen, die im gewünschten Spektralbereich eine genügend hohe Extinktion aufweisen. Die in der elektrophotographischen Schicht ablaufenden, recht komplexen Prozesse, lassen sich übersichtlich in einer geeigneten elektrochemischen Kette simulieren.

<u>elektrophotographische Schicht</u>:

+ Metall / leitfähiges Papier / ZnO-Pulver / Farbstoff + Harz / Corona -

<u>elektrochemische Kette</u>:

+ In / ZnO-Einkristall / Farbstoff + Elektrolyt / Pt -

An der Phasengrenze ZnO/Elektrolyt kommt der Photostrom dadurch zustande, daß der durch Belichtung angeregte Farbstoff Elektronen in das Leitungsband des Zinkoxids injiziert, wodurch die anodische Sperrwirkung der Raumladungs-Randschicht

aufgehoben wird. Die Ladungsträgerinjektion setzt elektronische Energieniveaus in etwa gleicher Höhe zu beiden Seiten der Phasengrenze voraus. Dies sind auf der Elektrolytseite im allgemeinen Terme angeregter Zustände von Molekülen, die an der Grenzfläche adsorbiert sind. Dabei kann die Anregung chemisch erfolgen [16] [17] oder durch Lichteinstrahlung bewirkt werden.

Von RANGE [18] , TRIBUTSCH [19] und PUSCH [20] und in einer neueren Arbeit von WATANABE und Mitarbeitern [21] wurde festgestellt, daß die Quantenausbeute der Sensibilisierungsreaktion, durch Elektrolytzusätze stark beeinflußt werden kann. Gibt man Halogenionen zur Farbstofflösung hinzu, beobachtet man eine starke Zunahme des anodischen Photostromes. Dieser Effekt wurde von PUSCH [20] als Cosensibilisierungsreaktion bezeichnet und mit der Fluoreszenzlöschung des angeregten Farbstoffmoleküls gedeutet. Die Klärung dieses Reaktionsmechanismus bedurfte weiterer Experimente. Im besonderen mußte festgestellt werden, ob Adsorptionseffekte für die Photostromerhöhung verantwortlich sind, oder ob der Reaktion tatsächlich ein elektronischer Löschprozeß zugrunde liegt.

Weiterhin ist die Art und Weise der spektralen Sensibilisierung von Farbstoffgemischen unklar. So kann eine Lösung von zwei Farbstoffen in der elektrochemischen Zelle einen additiven Photostrom bewirken, oft treten jedoch chemische oder photochemische Reaktionen der Farbstoffe im angeregten Zustand ein. Auch beeinflussen sie sich in ihrer Löslichkeit

gegenseitig und treten bei der Adsorption am Photoleiter miteinander in Konkurrenz.

Ziel der Arbeit war es, in binären Systemen, in denen zwei Reaktionspartner durch Ladungs- oder Energieaustausch miteinander in Wechselwirkung treten, die auftretenden Phänomene zu beschreiben und zu deuten. Die ZnO-Photohalbleiter-Elektrode diente dabei zum Nachweis angeregter Zustände organischer (Farbstoff-) Moleküle. Ihre Bildung und Abreaktion kann mit Hilfe einer Strommessung zeitlich verfolgt werden. Die in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen sind in Abb. 1 schematisch zusammengefaßt.

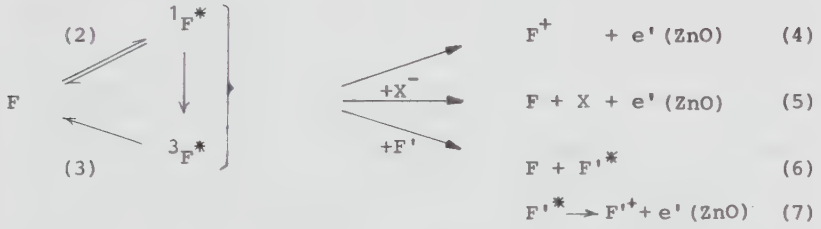



Abb. 1 Schema der Ladungs- und Energieübertragungsreaktionen eines Farbstoffs F.

$X^-$ = $Cl^-$, $Br^-$, $J^-$, $SCN^-$, $SeCN^-$, $NO_2^-$, $S_2O_3^-$, etc.

F' = zweiter Farbstoff, der zur Energieübertragung zur Verfügung steht.

Auf die Kennzeichnung des adsorbierten Zustandes wurde ab Gleichung (2) vereinfachend verzichtet.

Mit (1) stellt sich das Adsorptionsgleichgewicht eines solvatisierten Farbstoffs ein. Reaktion (2) beschreibt die Absorption des Grundzustandes F und Fluoreszenz des Singulettzustan-

des $^1F^*$. Möglich ist auch eine Weiterreaktion aus dem längerlebigen Triplettzustand $^3F^*$ heraus. Der angeregte Farbstoff kann nun, gemäß (4),wie bereits von mehreren Autoren beschrieben [12] [13] [18-20], Elektronen ins Zinkoxid injizieren; zurück bleibt ein oxidiertes Farbstoffradikal, das entweder photochemisch zerfällt oder anderweitig z.B. mit einem Lösungsmolekül abreagiert. Parallel zur Elektroneninjektion kann aber auch eine Cosensibilisierung im Sinne von HAUFFE und Mitarbeitern [22] ablaufen, wobei ein umladbares Ion $X^-$ das im angeregten Zustand nur einfach besetzte Grundniveau des Farbstoffs elektronisch wieder auffüllt (5).
Nach Reaktion (6) kann nun die durch optische Anregung aufgenommene Energie von einem Farbstoffmolekül $F^*$ auf ein zweites Molekül F' übertragen werden, das dann gemäß (7) auf gleiche Weise Elektronen injiziert, wie Reaktion (4) beschreibt. Über eine solche Möglichkeit der Energieübertragung wurde bereits von HAUFFE und BODE [23] am Farbstoffsystem Rhodamin B/Orange I bzw. Rhodamin B/Orange II berichtet. In dieser Arbeit sollen die Ergebnisse über ein weiteres binäres System in einem nicht-wäßrigen Elektrolyt mitgeteilt werden.

## 3. EXPERIMENTELLES

### 3.1. Elektrochemische Messungen

Die elektrochemischen Photostrommessungen wurden an einer Kette folgender Anordnung ausgeführt:

+ In/ZnO-Einkristall/Farbstoff + Elektrolyt/Pt -

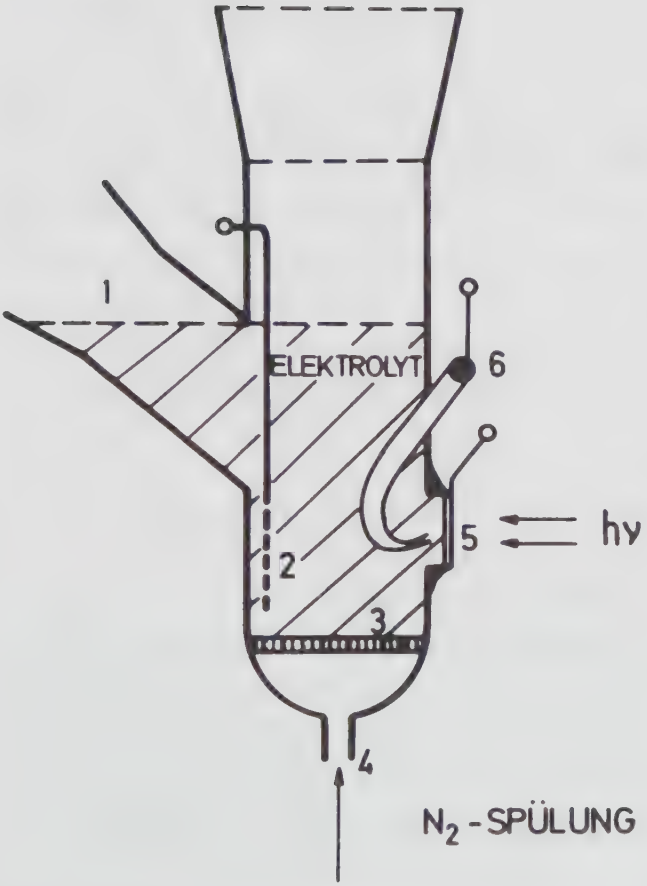
Der ZnO-Einkristall wurde von der 3M Company, St. Paul, Minn., USA bezogen und war ein hexagonales Kristallplättchen mit einer Dicke von etwa 1 mm und einer geometrischen Oberfläche von 0.3 $cm^2$. Die elektrische Leitfähigkeit betrug etwa $\sigma = 1 \Omega^{-1} cm^{-1}$. Der Kristall war senkrecht zur c-Achse geschnitten und damit bildeten die kristallographischen Ebenen (0001) (= Zink-Ebene) und $(000\bar{1})$ (= Sauerstoff-Ebene) die Ober- und Unterseite des Plättchens. Bei allen Versuchen war die Zink-Seite dem Elektrolyt zugekehrt. Die beiden Flächen konnten durch Ätzen mit $HNO_3$ oder NaOH [24] [25] an Hand der Ätzfiguren unterschieden werden. Der Kristall wurde mit Diamantpaste abgestufter Korngröße (30 µ-0,7µ) poliert, mit Methanol/Toluol entfettet, gesäubert und dann auf der Sauerstoff-Seite mit einer sperrfreien Indium-Kontaktierung versehen. Das Indium wurde entweder im Hochvakuum als dünner Film aufgedampft oder direkt als kleiner Punktkontakt mit dem Zinkoxid verlötet. Über einen Leitsilberkontakt wurde dann die eine Seite des Kristalls mit einem Kupferdraht versehen.

Der so vorbereitete Einkristall wurde in eine Meßzelle aus

Glas eingekittet, so daß die (0001)-Ebene mit dem Elektrolyt in Berührung war. Der Aufbau der Zelle ist aus Abb. 2 ersichtlich. Die Gegenelektrode war ein mit Platinschwarz überzogenes Platin-Drahtnetz, deren Oberfläche gegenüber der der ZnO-Elektrode sehr groß war. Wegen der geringen Stromdichte von maximal $I = 10^{-7}$ A/cm$^2$ wurde eine Polarisierung nicht beobachtet. Die angegebenen Spannungswerte beziehen sich deshalb auf die Potentialdifferenz $\Delta U = U_{ZnO} - U_{Pt}$. Bei allen Photostrommessungen war der Einkristall mit $U = 1{,}5$ Volt anodisch polarisiert. Für sehr genaue Messungen wurde das Potential der ZnO-Elektrode gegen das einer Vergleichselektrode bestimmt. Diese Vergleichselektrode war eine Ag/AgCl/$_{10}^{n}$ KCl-Elektrode, die nach einer Vorschrift von BATES [26] hergestellt wurde. Die Potentialmessungen fanden dann über eine Lugginkapillare statt.

Über einen Glasstutzen konnte eine Glaselektrode in die Meßzelle eingeführt werden. Der pH-Wert des Elektrolyten wurde mit einem pH-Meter E 516 der Fa. METROHM kontrolliert. Die Photostrommessungen wurden meist bei einem pH-Wert von 4,6 ausgeführt und mit einen $CH_3$ COOH/$CH_3$ COONa-Puffer eingestellt. Bei einigen Messungen wurde durch Zugabe geringer Säuren- bzw. Basenmengen der pH-Wert variiert. Da die Stromdichten immer sehr gering und die Pufferkonzentrationen genügend hoch waren, konnte in diesen Systemen auf eine Leitsalzzugabe verzichtet werden.

Auch in gepufferten nicht-wäßrigen Elektrolytlösungen wurde der Photostrom durch Leitsalze nicht verändert. In ungepuf-




1 - Ansatz für pH-Glaselektrode

2 - Pt-Gegenelektrode

3 - Glasfritte

4 - Stickstoff-Einlaß

5 - ZnO-Einkristall

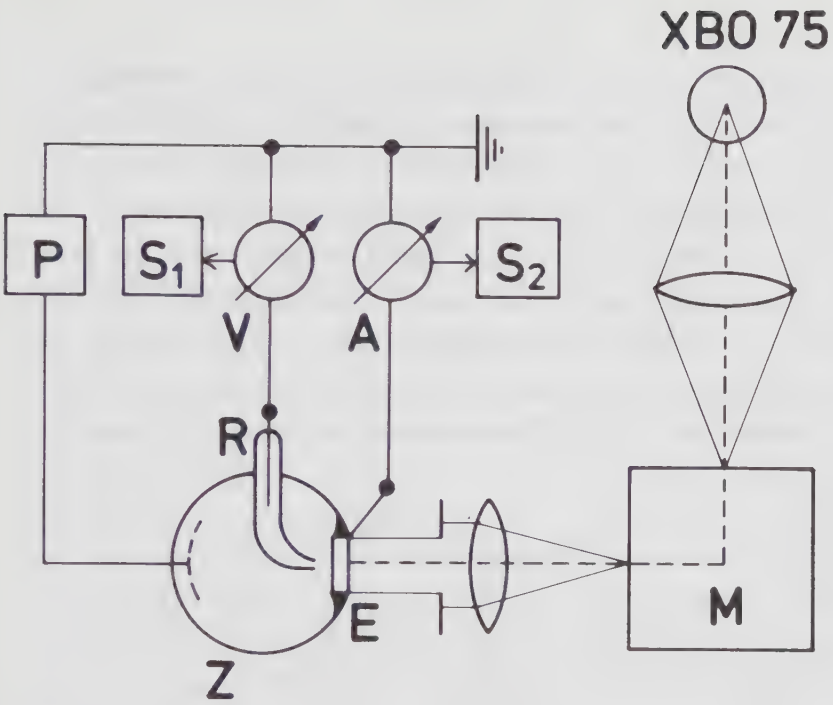
6 - Ag/AgCl-Vergleichselektrode

Abb. 2 Schematische Darstellung der elektrochemischen Meßzelle

ferten Lösungen ist ihr Einfluß jedoch wie in 5.2.1.3. gezeigt werden konnte, unter Umständen beträchtlich, weshalb bei allen anderen Versuchen die Anwesenheit eines Puffers unumgänglich war.
Als Lösungsmittel wurde Wasser oder Methanol verwendet. In einigen Versuchen wurden Farbstoffe in dipolaren aprotischen Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid, Acetonitril, Dimethylformamid u.a. untersucht. Der Elektrolyt wurde mit Reinst-Stickstoff gespült, wobei der Gasdurchsatz mit einem Strömungsmesser über ein Feindosierventil konstant eingestellt wurde.
In einigen Fällen wurden die Messungen mit ruhendem Elektrolyt ausgeführt.

Abb. 3 gibt die elektrische Schaltung und den optischen Aufbau der Meßanordnung wieder. Als Spannungsgeber diente ein Potentiostat nach WENKING der Fa. BANK-Elektronik. Der Strom wurde mit einem KEITHLEY-Picoamperemeter 417 gemessen und mit einem PHILIPS-Schreiber PM 8100 aufgezeichnet. Zur Spannungsmessung diente ein KEITHLEY-Elektrometer 610 R mit einem Eingangswiderstand von $R > 10^{13}$ Ohm. Die Meßzelle (siehe Abb. 2) befand sich in einem geschwärzten Metallgehäuse, das Außenlicht fernhielt und die Zelle elektrisch abschirmte.

Als Lichtquelle wurde eine Xenon-Hochdrucklampe XBO 75 W/2 verwendet. Über ein Linsensystem wurde der ZnO-Einkristall von außen mit monochromatischem Parallellicht beleuchtet. Zur Variation der Wellenlänge wurde ein Gittermonochromator der Fa. FARRAND mit einem Regelbereich von $\Delta\lambda$=220-700 nm benutzt. Die Spaltbreite wurde fest auf einen Wert von $\lambda=\pm 5$ nm eingestellt.




P - Potentiostat
$S_1, S_2$ - Schreiber
V - Elektrometer
A - Picoamperemeter
R - Vergleichselektrode
Z - elektrochemische Zelle
M - Monochromator
E - ZnO-Einkristall

Abb. 3 Elektrische Schaltung und optischer Aufbau der Versuchsanordnung

Wenn der Photostrom in Abhängigkeit von der Wellenlänge gemessen wurde, war die Umrechnung auf eine konstante Photonenstromdichte an der Phasengrenze ZnO/Elektrolyt notwendig. Die Lichtintensität wurde mit einer geeichten Photodiode SD 100 cal. von RCA bestimmt, die Durchlässigkeit des ZnO-Einkristalls samt der äußeren Indium-Bedampfung durch Aufnahme eines Transmissionsspektrum gemessen. Die aus diesen Daten ermittelten Korrekturfaktoren wurden auf eine Photonenstromdichte von $I = 3 \cdot 10^{14}$ Photonen/cm$^2$ sec bei $\lambda = 550$ nm normiert.

Der Dunkelstrom der elektrochemischen Kette stellte sich abhängig von Dauer und Polung der angelegten Spannung nach einigen Minuten konstant ein. Bei allen Versuchen wurde solange gewartet, bis er auf einen Wert in der Größenordnung von $I < 10^{-10}$ A/cm$^2$ gefallen war. Eine schnelle Einstellung konnte durch Ätzen des Kristalls mit konzentrierter Essigsäure-Acetat-Pufferlösung erreicht werden. Bei den Photostrommessungen wurde eine Vibration,verursacht durch elektronische Rauscheffekte, festgestellt, die etwa 1-5 % des Gesamtmeßwertes betrug. Durch graphische Interpolation konnte jedoch immer eine gute Reproduzierbarkeit erreicht werden.

### 3.2. Elektrostatische Messungen

Neben den Photostrommessungen wurden in der elektrochemischen Zelle am Einkristall Entladeexperimente ausgeführt, die auch

schon von KIESS [27] beschrieben worden sind. Der ZnO-Kristall war dabei mit 4 Volt anodisch vorpolarisiert, anschließend wurde die Spannungsquelle abgeschaltet und die Entladung von Raumladungsrandschicht und elektrischer Doppelschicht an der Phasengrenze ZnO/Elektrolyt durch Potentialmessung verfolgt. Die Entladung, die wegen des offenen äußeren Stromkreises nur durch Ladungsübertritt an der Phasengrenze abläuft, wurde im Dunkeln und bei Lichteinstrahlung gemessen. Insbesondere sollte der Zusammenhang zwischen Entladegeschwindigkeit und der Zugabe von Cosensibilisatoren zum Elektrolyten untersucht werden.

Analoge Auf- und Entladeversuche wurden an sensibilisierten ZnO/Harz-Schichten durchgeführt. Diese Methode wurde bereits von HAUFFE [28] und anderen Autoren [29] zur Untersuchung elektrophotographischer Schichten beschrieben. Eine ausführliche Darstellung dieser "Sonden-Methode" und der Aufbau der Meßapparatur findet sich bei STECHEMESSER [30] . Bei diesen Versuchen wurde eine Dispersion von Zinkoxid-Pulver in einer Toluol-Harz-Lösung hergestellt, auf ein Aluminium-Blech als leitfähige Unterlage aufgestrichen und getrocknet. Um konstante und vergleichbare Bedingungen zu haben, wurde die Dispergierung und Schichtherstellung in stets gleicher Weise ausgeführt. Die Probe wurde auf einen rotierenden Drehteller gebracht und mit einer Corona (U = 12 kV) elektrostatisch aufgeladen. Mit Hilfe einer Sonde und einem Elektrometer mißt man die Potentialänderung während der Auf- und Entladungsphase im Dunkeln und bei Lichteinstrahlung. Man kann so direkt

Aussagen über die Auf- und Entladungsgeschwindigkeit sowie über die Aufladungshöhe einer elektrophotographischen Schicht machen.

Wegen der recht komplizierten Vorgänge ist diese Methode jedoch weniger gut geeignet als die Experimente in der elektrochemischen Zelle, da beispielsweise der Einfluß des Harzes in der Schicht noch wenig geklärt ist. Erste direkte Untersuchungen über die Rolle von Harzen wurden von CAMENISCH [31] durchgeführt.

Man kann mit diesen Versuchen aber sofort erkennen, ob die Dunkelentladung einer Schicht langsam erfolgt und die Lichtentladung genügend schnell, da dies die Voraussetzungen für eine gute Bildreproduktion bei elektrophotographischen Verfahren sind.

### 3.3. Optische Messungen

Die Photostrommessungen der jeweiligen Farbstoffe wurden mit ihren optischen Spektren in Lösung verglichen. Diese beiden Spektren sind meist deckungsgleich, in einigen Fällen konnte jedoch eine deutliche Bandenverschiebung festgestellt werden.

Die Extinktions- bzw. Absorptionsspektren wurden mit einem registrierenden Spektralphotometer DMR 21 der Fa. ZEISS aufgenommen. Ergänzend dazu wurden mit einem Fluoreszenzansatz ZFM 4 Emissionsspektren gemessen. Das Gerät arbeitet dann als

Einstrahlphotometer, so daß die Fluoreszenz als relative Intensität angegeben wurde. Als Anregungsstrahlung wurden aus dem Linienspektrum einer Quecksilberlampe mit Monochromatfiltern die Wellenlängen $\lambda$ = 365 nm und $\lambda$ = 436 nm isoliert.

In Kombination mit dem Spektralphotometer und dem Remissionsansatz ZR 21 wurden Reflexionsspektren von Farbstoffen aufgenommen, die an Zinkoxid-Pulvern adsorbiert waren. Mit dieser Methode konnte in Abhängigkeit von der Wellenlänge die diffuse Reflexion einer matten Oberfläche gemessen werden. So sind Aussagen über Umgebungseinflüsse möglich, etwa über die Art und Intensität von Wechselwirkungen bei der Adsorption. Während bei einer Physisorption das Spektrum, verglichen mit dem Transmissionsspektrum, in Lösung nur wenig verändert wird, können bei Chemisorption stärkere Änderungen auftreten. HAUFFE und DANZMANN [32] haben diese Methode bei Adsorptionsmessungen mit chelatkomplexbildenden Azofarbstoffen herangezogen. Eine ausführliche Darstellung der Leistungsfähigkeit der Reflexionsspektroskopie gibt KORTÜM [33].

Die Remissionsmessungen wurden mit Zinkoxid-Pulver vom Typ "Fotosiegel A" und "Kolloidal Extra" der ZINKWEISS-Forschungsgesellschaft, Oberhausen, mit angefärbten Preßlingen ausgeführt. Dazu wurde Zinkoxid-Pulver mit einer Farbstofflösung versetzt, 30 Minuten gerührt und anschließend filtriert. Das gefärbte Zinkoxid wurde kurz mit dem Lösungsmittel (Wasser)

gewaschen, an der Luft getrocknet und noch etwa 1 h bei 50° C im Trockenschrank belassen. Um vergleichbare Messungen zu erhalten, waren die einzelnen Arbeitsschritte bei allen Versuchen gleich. Sie wurden unter Rotlicht ausgeführt, um photochemische Reaktionen zwischen Zinkoxid und Farbstoff zu vermeiden.

Das Zinkoxid-Pulver wurde im Mörser vermahlen und zu einem Preßling verarbeitet, der gegen einen Weißstandard vermessen wurde. Damit erhält man einen relativen Remissionsgrad als Funktion der Wellenlänge. Als Weißstandard diente ein Pulver-Preßling aus reinem "Fotosiegel A",das nicht angefärbt war.

### 3.4. Adsorptionsmessungen

Zum Studium des Adsorptionsverhaltens der Farbstoffe auf Zinkoxid wurden Dünnschicht-Chromatogramme angefertigt. Dazu wurden 10 g ZnO (Fotosiegel A) mit 10 ml einer Harzlösung etwa 5 min lang mit Ultraschall gerührt. Die Harzlösung bestand aus 5 % DESOTO-Harz-Konzentrat der Fa. DESOTO, Inc., 20 % Methanol, 20 % Aceton und 55 % Toluol (alle Angaben sind Gewichtsprozente). Nachdem die viskose Suspension auf Glasplatten aufgestrichen und an der Luft getrocknet war, wurden die Platten ca. 30 Minuten bei 120° C im Ofen weitergetrocknet. Man erhielt relativ festhaftende ZnO/Harz-Schichten, die nach Auftragen der Farbstoffe mit einer Mischung aus i-Propanol/$CH_3OH$/$H_2O$ im Vol.-Verhältnis 2:2:1 entwickelt wurden.

Das Lösungsmittelgemisch war relativ polar und zeigte eine gute eluierende Wirkung.

Der Harzzusatz war wegen der geringen Haftung des Zinkoxids auf Glas notwendig, doch sollte der Harzanteil, um die Kapillarität der Schicht zu erhalten und ein Verkleben zu vermeiden, so gering wie möglich sein. Andererseits ergab ein Harzzusatz ein homogenes Fließen beim Auftragen der Schicht, womit eine gleichmäßige Schichtdicke gewährleistet wurde. Die dünnschicht-chromatographische Methode ist ein mehr qualitatives Verfahren, macht aber sehr anschaulich einen Vergleich des Adsorptionsverhaltens verschiedener Farbstoffe möglich. Speziell wurde bei unseren Versuchen der Einfluß von Salzzusätzen auf den $R_f$-Wert untersucht.

Weiterhin wurden Adsorptionsversuche an Zinkoxid-Pulver durchgeführt. Die Methode wurde neben anderen Autoren bereits von MARKIEWITZ und PUTZEJKO [34] verwandt. Von BRÄNDLI [35] [36] wurde sie herangezogen, um das Sorptionsverhalten von Azofarbstoffen auf Zinkoxid zu studieren.

Bei diesen Versuchen wurden 1 g ZnO-Pulver mit 20 ml einer Farbstofflösung definierter Konzentration versetzt. Die Aufschlämmung wurde dann solange gerührt (etwa 30-60 min), bis sich das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hatte. Die Konzentration des Restfarbstoffs, der nicht adsorbiert wurde, konnte dann nach Zentrifugieren der Lösung photometrisch bestimmt werden. Aus der Differenz dieses Wertes und der ur-

sprünglichen Konzentration ergab sich die Menge des adsorbierten Farbstoffs. Alle Experimente wurden im Dunkeln bzw. bei Rotlicht ausgeführt, um photochemische Zersetzung oder katalytische Ausbleichung des Farbstoffs zu verhindern. Wichtig zur Interpretation der Photostrommessungen war es, den Adsorptionseinfluß von Salzzusätzen zu untersuchen. Es wurden nach dieser Methode Adsorptionsisothermen erhalten, die die Zu- oder Abnahme der Farbstoffadsorption als Funktion der Salzkonzentration beschreiben.

### 3.5. Herkunft und Reinheit der Chemikalien

Die untersuchten Sensibilisatorfarbstoffe wurden von den Firmen MERCK, RIEDEL DE HAEN, FLUKA, CHROMA und EASTMAN-KODAK bezogen. Sie wurden dünnschichtchromatographisch auf ihre Reinheit überprüft und zeigten im Chromatogramm einheitliche Farbzonen, die auch unter UV-Licht geprüft wurden.

Die verwendeten Salze und Lösungsmittel waren p.a.-Substanzen und wurden durch den Handel bezogen. Das als Cosensibilisator eingesetzte Natriumselenocyanat wurde nach einer Vorschrift von HUTTNER und KNAPPE [37] dargestellt.

Hierzu wurde rotes Selen mit einer äquimolaren Menge von NaCN in absolutem Äthanol unter Rückfluß gekocht, bis sich alles Selen gelöst hatte und die Lösung von dem verbliebenen Rückstand abfiltriert. Nach Literaturangaben ergibt die Reaktion

eine 99%ige Ausbeute. Das NaSeCN wurde aus der heißen Lösung auskristallisiert, gewaschen und durch Umkristallisation gereinigt. Da es sich an feuchter Luft und bei Lichteinwirkung zersetzt, wurde es in einem Exsikkator über Calciumoxid im Dunkeln aufbewahrt.

## 4. MODELLVORSTELLUNGEN

### 4.1. Kristallographischer Aufbau und Bändermodell des Zinkoxids

Zinkoxid kristallisiert in der hexagonalen Wurzit-Struktur, d.h. jedes Zink-Atom ist tetraedisch von vier Sauerstoff-Atomen, jedes Sauerstoff-Atom entsprechend von vier Zink-Atomen umgeben [38]. An den Basisflächen eines Kristalls ragen auf der (0001)-Ebene die Zn-Atome, auf der (000$\bar{1}$)-Ebene die O-Atome nach außen, an den Prismenflächen wechseln gemäß der Struktur des Wurzitgitters Zn- und O-Atome einander ab (siehe Abb. 4).

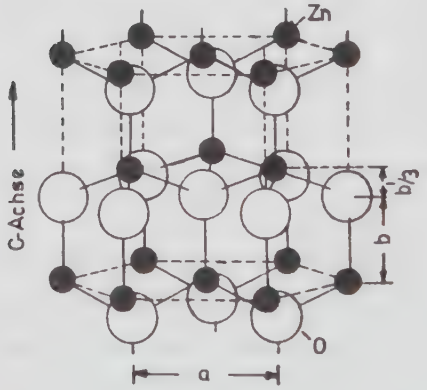



Abb. 4 Wurzit-Struktur des Zinkoxids

a = 3,24 Å

b = 1,96 Å

Alle Tetraeder sind in Richtung der c-Achse polar orientiert [38] . Nach HEILAND und Mitarbeitern [24] trägt das Zink eine effektive Ionenladung von mindestens +1,1 Elementarladung, woraus sich für ZnO ein ionischer Bindungsanteil von 77 % ergibt.

Zinkoxid ist immer von chemi- oder physisorbiertem Wasser belegt, das teilweise erst bei 200° C abgegeben wird [40] ; IR-spektroskopisch konnten auch Oberflächenhydroxide nachgewiesen werden [41] . Da Sauerstoff sehr elektronenaffin ist, wird er schon bei Raumtemperatur von ZnO chemisorbiert und liegt an der Oberfläche überwiegend als $O^-$, $O^{2-}$ [42] , sowie als $O_2^-$ vor. Da Zinkoxid immer einen stöchiometrischen Überschuß an Zink enthält, ist es ein n-Typ-Halbleiter. Gemäß der Fehlordnungsgleichgewichte

$$ZnO = Zn^{\cdot} + e'(ZnO) + \frac{1}{2} O_2(gas)$$

$$Null = |O|^{\cdot} + e'(ZnO) + \frac{1}{2} O_2(gas)$$

befinden sich wegen des Metallüber- bzw. Sauerstoffunterschusses stets einwertige Zinkionen auf Zwischengitterplätzen, die als Donatoren fungieren. Diese Donatoren werden von HAUSMANN [39] auch als Sauerstoffionenleerstellen interpretiert, die ein Elektron eingefangen haben.

Das Energieniveau dieses Donatorterms liegt im Bändermodell des Zinkoxids 0,03 eV unterhalb der Leitungsbandkante; zur Ionisierung eines zweiten Donatorterms ist eine Energie von 2,2 eV notwendig. Aufgrund der Chemisorption von Sauerstoff

nach

$$O_2(gas) + e'(ZnO) \longrightarrow O_2^- (ads)$$

werden freie Elektronen im Zinkoxid verbraucht, es resultiert eine elektronische Verarmung an der Oberfläche, dementsprechend eine positive Raumladung, was im Bändermodell mit dem bekannten Aufbiegen der Bandkanten um den Betrag der Diffusionsspannung beschrieben wird.

Man erhält eine Bandaufbiegung aber auch dann, wenn man, wie bei den hier durchgeführten Versuchen, den ZnO-Einkristall als Elektrode in einer elektrochemischen Kette positiv polarisiert. Den größten Teil des Spannungsabfalls in der Kette übernimmt dabei die sich ausbildende Raumladungsrandschicht. Diese Zusammenhänge zwischen Ladungs- und Potentialverteilung an der Phasengrenze werden in Abschnitt 4.3. ausführlicher diskutiert.

## 4.2. Modellvorstellungen zur spektralen Sensibilisierung

Wird ein Sensibilisator-Farbstoff an einer Halbleiteroberfläche adsorbiert, so treten bei Belichtung im optischen Absorptionsmaximum des Farbstoffs elektronische Ladungsträger im Leitungsband des Halbleiters auf, die eine Photoleitung verursachen. Dieser Primärschritt der spektralen Sensibilisierung wurde eingehend an den Silberhalogeniden und an Halbleitern wie ZnO und CdS untersucht. Als Modelle werden hauptsächlich zwei Mechanismen vorgeschlagen:

1. Sensibilisierung durch Energieübertragung und
2. Sensibilisierung durch Elektronenübertritt.

Prinzipiell ist eine strahlungslose Übertragung der Anregungsenergie von einem Sensibilisator-Molekül auf Donatorniveaus an der Halbleiter-Oberfläche möglich, wie Experimente von KUHN und Mitarbeitern [43] gezeigt haben. Auch kann man einen Energieübergang auf eine Entfernung bis zu 100 Å nach FÖRSTER [44] verstehen. Die Energiewanderung findet hierbei durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Donator und Akzeptor statt. Der Ladungszustand des sensibilisierenden Donatormoleküls ändert sich bei diesem Mechanismus nicht. Die Möglichkeit der Sensibilisierung nach diesem Modell ist vor allem von TERENIN und AKIMOV [45] und von NELSON [46] vertreten worden.

Der Mechanismus des Elektronenübertritts ist an einige Voraussetzungen geknüpft. Einmal muß der Sensibilisator so gut am Halbleiter adsorbieren, daß ein Ladungsaustausch durch die Phasengrenze erfolgen kann. Außerdem muß das angeregte Elektronenniveau energetisch über oder in der Nähe der Leitungsbandkante des Halbleiters liegen, wobei angenommen wird, daß der Elektronendurchtritt via Tunneleffekt durch eine Potentialbarriere abläuft. Zudem muß bei einer mehrmaligen Sensibilisierung das oxidierte Farbstoffmolekül regeneriert werden, indem sein Grundniveau elektronisch wieder aufgefüllt wird.

Das Problem der mehrfachen Sensibilisierung wird von HALFDANARSON [47] diskutiert.

Eine eindeutige Entscheidung für oder gegen eines der beiden Modelle konnte trotz intensiver Forschung noch nicht getroffen werden, allerdings sprechen Experimente an hochdotierten ZnO-Kristallen von GERISCHER und Mitarbeitern [48] für den Mechanismus der Elektroneninjektion. Auch von HAUFFE und Mitarbeitern [22] wird eine Ladungsübertragung von angeregtem Farbstoff zum Halbleiter angenommen, doch ist nicht auszuschließen, daß beide Mechanismen parallel nebeneinander ablaufen können.

## 4.3. Ladungs- und Potentialverteilung an der Phasengrenze ZnO/Elektrolyt

Abhängig von der Ladungsträgerkonzentration treten an der Phasengrenze zweier leitender Medien diffuse Raumladungszonen auf, die durch Messung der differentiellen Kapazität nachgewiesen werden können. Diese Kapazität durchläuft ein Minimum beim isoelektrischen Punkt, dessen Lage von einer spezifischen Adsorption [49] [50] und dem pH-Wert des Elektrolyten [25] abhängt. Im Kapazitätsminimum sollte die elektronische Verarmungsrandschicht im Halbleiter verschwinden. Berücksichtigt man den Einfluß von Oberflächen-Zuständen, so wirken die dort fixierten Ladungsträger wie eine Flächenladung. Sie stellen eine langsam umladbare Parallelkapazität zur Raumladungsrandschicht dar. Wenn Zinkoxid in Kontakt mit

einem wäßrigen Elektrolyt steht, liegt die Grenzfläche als Hydroxid vor. Die so fixierten $OH^-$- Gruppen können neben chemisorbierten $O^-$- und $O_2^-$ - Ionen als Oberflächen-Zustände interpretiert werden.

Die innere Helmholtz-Schicht kann dann von leicht dehydratisierbaren Anionen gebildet werden, die allerdings abhängig von der $OH^-$- Konzentration auch direkt von einem Zn-Atom adsorbiert werden können, da sie mit den Hydroxylgruppen im Adsorptionsgleichgewicht stehen. Durch diese spezifische Adsorption, die in Abb. 5 bei A angedeutet ist, wird dann auch der Potentialabfall in der elektrochemischen Doppelschicht beeinflußt. Die Grenzfläche verhält sich insgesamt amphoter, d.h. daß auch Protonen direkt von dem tiefer liegenden Gitter-Sauerstoff adsorbiert werden können. Diese Gleichgewichte stellen sich je nach pH des Elektrolyten ein, da durch ihn die Existenzbereiche von oxidischer und hydroxidartiger Oberflächenstruktur vorgegeben wird. Zu berücksichtigen ist allerdings eine Konzentrationsänderung von $H^+$ und $OH^-$ in Oberflächennähe, so daß der pH-Wert der Lösung nicht unbedingt mit dem an der Phasengrenze identisch sein muß. Die äußere Helmholtz-Schicht kann von hydratisierten Kationen gebildet werden, die als Gegenladung wirken und auch in der Gouy-Schicht einen gewissen Potentialabfall übernehmen.

Abb. 5 stellt schematisch ein Bild der Grenzfläche ZnO/Elektrolyt dar und gibt die entsprechende Ladungs- und Potentialverteilung in den einzelnen Grenzschichten an. Das Galvani-

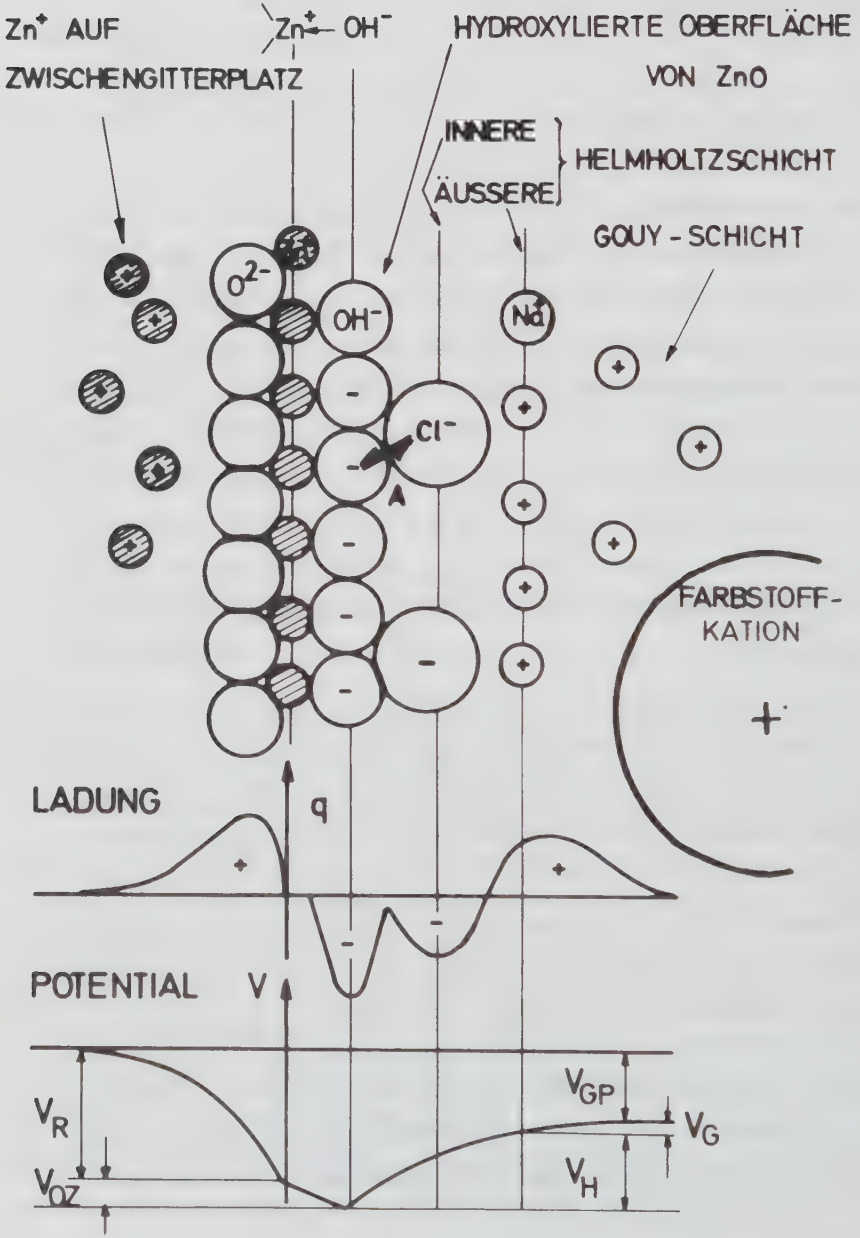



Abb. 5 Ladungs- und Potentialverteilung an der Phasengrenze ZnO/Elektrolyt

potential $V_{GP}$ zwischen Elektrode und Elektrolyt setzt sich aus den Potentialsprüngen in der Raumladungsrandschicht $V_R$, der Helmholtz-Schicht $V_H$ und der Gouy-Schicht $V_G$ zusammen. Der Spannungsabfall $V_{OZ}$, der von den Oberflächenzuständen übernommen wird, kann meist vernachlässigt werden. Es ist:

$$|V_{GP}| = |V_R| + |V_{OZ}| + |V_H| + |V_G|$$

Allerdings kann $V_{GP}$ nicht absolut bestimmt werden, sondern hängt mit der EMK, die gegen eine Vergleichselektrode gemessen wird, über eine additive Konstante zusammen.

Die Oberfläche der Elektrode ist in dem Modell so angenommen, daß die äußere Grenzschicht als Hydroxid vorliegt. Wenn man im Elektrolyt einen Farbstoff, der als Anion oder Kation vorliegen kann, auflöst, so wird er, wenn er sich wegen seiner Größe nicht direkt an die Oberfläche anlagert, zumindest im Grenzbereich von starrer und diffuser Doppelschicht eingebaut. Handelt es sich um einen Farbstoff, der chelatartige Oberflächenkomplexe bildet, so wird er mit den Zn-Atomen der Grenzfläche in stärkere Wechselwirkungen treten und unter Umständen andere chemisorbierte Ionen bei der Adsorption verdrängen. Für ein Farbstoffkation wäre es möglich, durch elektrostatische Kräfte an die erste anionische Ionenschicht gebunden zu werden. Dieses Phänomen ist in der analytischen Chemie gut bekannt und findet bei der Äquivalenzpunktbestimmung mittels Adsorptionsindikatoren eine praktische Anwendung.

## 4.4. Die Lage elektronischer Austauschniveaus an der Phasengrenze ZnO/Elektrolyt

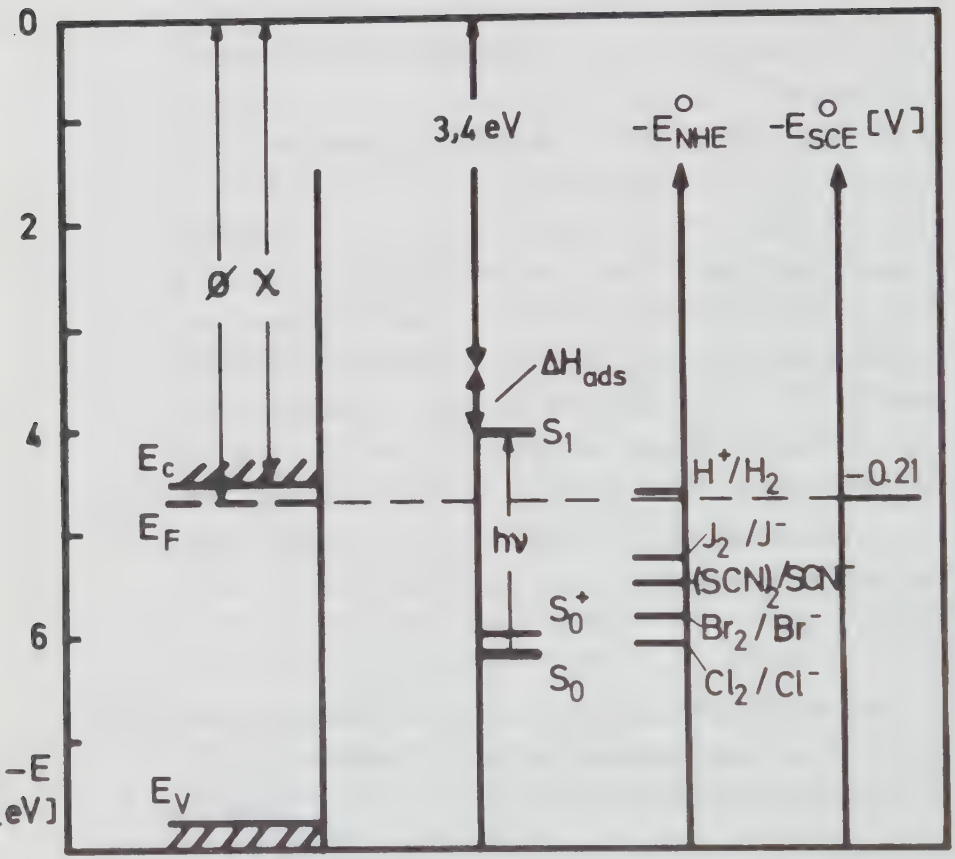
Ein Elektronenübertragungsmechanismus kann nur dann ablaufen, wenn der erste angeregte Zustand des Farbstoffs über dem Leitungsband liegt. Nach der Injektion ist das Grundniveau des oxidierten Farbstoffradikals nur einfach besetzt. Die von PUSCH [20] beobachtete Erhöhung der Quantenausbeute durch Zugabe von Halogenionen, wird von ihm so gedeutet, daß das Halogenid dieses nur einfach besetzte Niveau wieder auffüllt, wobei es selbst oxidiert wird. Diese Reaktion setzt jedoch voraus, daß das Redoxpotential dieser Ionen oberhalb des Grundniveaus des adsorbierten Farbstoffs liegt.

Der Versuch, die Lage der elektronischen Niveaus eines adsorbierten Moleküls relativ zu den Bandkanten im Halbleiter anzugeben und ihnen die Skala der Standardredoxpotentiale umladbarer Ionen zuzuordnen, stößt auf einige Schwierigkeiten, da die genaue Bestimmung von Ionisierungsenergien, Austrittsarbeiten und Elektronenaffinitäten, sowie von Solvations- und Adsorptionsenergien oft ungenau ist und deshalb auch in der Literatur nicht zu einheitlichen Angaben führt. Es sind jedoch Abschätzungen möglich, wenn man die Literaturwerte mit der nötigen Vorsicht betrachtet.

Der Bezugspunkt für ein Energieschema soll die Energie eines Elektrons im unendlichen und feldfreien Vakuum sein und mit

Null angesetzt werden. Die gegenwärtig zuverlässigsten Werte für die Elektronenaffinität, die Austrittsarbeit und die Ionisierungsenergie von ZnO sind in Abb. 6 wiedergegeben. Die Angaben über die Ionisierungsenergie schwanken in der Literatur von $\Phi$ = -6,3 eV bis -7,9 eV. Der plausibelste Wert stammt von SWANK [51] und wird mit $\Phi$ = -7,8 eV angegeben. Er wurde aus direkter Messung der Photoemission bestimmt und soll für die weiteren Betrachtungen verwendet werden. Der Bandkantenabstand wird aus optischen Transmissionsmessungen erhalten und mit $E_G$ = 3,2 eV angegeben. Die Austrittsarbeit kann nach der KELVIN-Methode gemessen werden. Sie beträgt nach SWANK [51] $\phi$ = -4,68 eV und stimmt mit dem Wert $\phi$ = -4,8 eV von TERENIN und AKIMOV [52] gut überein. Damit ist die Lage der Bandkanten und des FERMI-Potential festgelegt.

In einer experimentellen Arbeit von VANDEN BERGHE und GOMES [53] wird aus Kapazitätsmessungen das Flachbandpotential verschiedener Halbleiterelektroden ermittelt und daraus die Lage des FERMI-Potentials zur Skala der Redoxpotentiale in Beziehung gesetzt. Wenn die Bandverbiegung durch Anlegen einer Gegenspannung kompensiert ist, so ist dieses sogenannte Flachbandpotential die Differenz der FERMI-Energien zwischen Halbleiter- und Vergleichselektrode. Die Autoren messen für ZnO bei einem pH 2-4 eine Differenz von V = -0.21 Volt gegen die gesättigte Kalomel-Elektrode. Damit sind auch die Standardredoxpotentiale,bezogen auf die Normalwasserstoff-




ZINKOXID (FLACHBANDSITUATION)

RHODAMIN B (ads) $h\nu = 2{,}2$ eV ≙ 555nm

STANDARDREDOXPOTENTIAL NORMALWASSERSTOFF BZW. KALOMELELEKTRODE

Abb. 6 Schematische Zuordnung von elektronischen Austauschniveaus und Standardredox-Potentialen

Elektrode, bestimmt. Voraussetzung dieser Betrachtung ist die Abwesenheit von Überschußladungsträgern, die durch die Flachbandsituation gegeben ist. Nicht berücksichtigt ist aber eine spezifische Adsorption von Ionen, die z.B. bei Leitsalzzugabe vorhanden sind. Deshalb müßten die Messungen am isoelektrischen Punkt vorgenommen werden, der für ZnO bei pH = 9,3 liegt, denn nur dann ist die Elektrodengrenzfläche ladungsfrei und der Spannungsabfall in der Helmholtz-Schicht gleich Null. Wenn man dies in die Betrachtung einbezieht, muß man nach LOHMANN [25] pro pH-Wert-Änderung eine Verschiebung der Redoxpotentiale von 59 mV in negativer Richtung ansetzen.

Die Wasserstoff-Regel von SCHEIBE [49] , die experimentell bestätigt wurde, gibt an, daß das erste angeregte Niveau eines organischen Moleküls etwa 3,4 eV unterhalb der Ionisierungsgrenze liegt. Damit muß man das Grundniveau von Rhodamin B mit einer Anregungsenergie von 2,2 eV (≙ 555 nm) bei $S_o$ = -5,6 eV annehmen. Bei MEES [55] findet sich eine Zusammenstellung von Messungen, die meist an Farbstoffschichten ausgeführt wurden und deshalb Adsorption und Solvation nicht berücksichtigen. Für Rhodamin 6 G, dessen Struktur mit der des Rhodamin B fast identisch ist, wird für $S_o$ ein Wert von -5,7 eV angegeben. Stellt man eine Adsorptionsenthalpie in Rechnung, die bei guten Sensibilisatoren 0,5 eV (etwa 12 kcal/mol) beträgt [56] , so liegt das Grundniveau eines adsorbierten Rhodamin B-Moleküls, ausgehend von der

SCHEIBEschen Regel bei $S_o$ = -6,0 eV. Diese energetischen Abschätzungen sind in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen von GERISCHER und Mitarbeitern [48] , die den Grundzustand von Rhodamin B bei etwa 1,4 eV unterhalb der Leitungsbandkante von ZnO annehmen.

Eine verfeinerte Darstellung müßte die Aufspaltung des Redoxpotentials von RHB/$RHB^+$ in $S_o$ und $S_o^+$ berücksichtigen, die sich ergibt, weil sich die Polarisationsenergie des Moleküls infolge der Umladung ändert [7]. Dieser Sachverhalt sei jedoch in Abb. 6 nur schematisch angedeutet.
Zieht man in Betracht, daß das Potential eines Redoxpaares $X_2/X^-$ konzentrationsabhängig ist, so verschiebt es sich bei einem Konzentrationsverhältnis von $C_{X_2}/C_{X^-} = 10^{-4}$ um etwa - 250 mV. Somit liegt das Redoxpotential umladbarer Ionen, die den oxidierten Farbstoff wieder reduzieren, oberhalb von dessen Grundniveau, oder zumindest im Falle von $Cl_2/Cl^-$ auf gleicher Höhe mit ihm.

# 5. MESSUNGEN UND DISKUSSION

## 5.1. Vergleich der Strukturen und Eigenschaften von Sensibilisatorfarbstoffen

Die in der Praxis verwendeten Sensibilisatorfarbstoffe gehören fast alle, abgesehen von chelatkomplexbildenden Sensibilisatoren, wie einige Azofarbstoffe u.a. zur großen Gruppe der Polymethinfarbstoffe. Ihr kennzeichnendes Merkmal sind endständige Substituenten (Carbonylgruppen, Aminogruppen), die über eine längere ungeradzahlige Kette von Methingruppen miteinander in Konjugation stehen. Diese Substituenten wirken als chromophore und auxochrome Gruppen. Sie bilden mit den π-Elektronen der Polymethinkette ein mesomeres System aus, das letzten Endes für die Farbigkeit des Moleküls verantwortlich ist. Abb. 7 gibt eine strukturchemische Übersicht der hier untersuchten Farbstoffe. Abhängig von der Art der Substituenten X und Y erhält man kationische, anionische oder neutrale Farbstoffmoleküle. Bei X, Y = O trägt der Farbstoff eine negative, bei X,Y = NRR' eine positive Ladung. Ihre Strukturformeln sind im einzelnen der Abb. 8 zu entnehmen. Die Voraussetzungen, daß Farbstoffe als Sensibilisatoren eingesetzt werden können, sind [55] [56] [57] :

a) die Planarität des π-Systems,

b) eine durchgehende Polymethinkette ohne Unterbrechung durch Heteroatome,

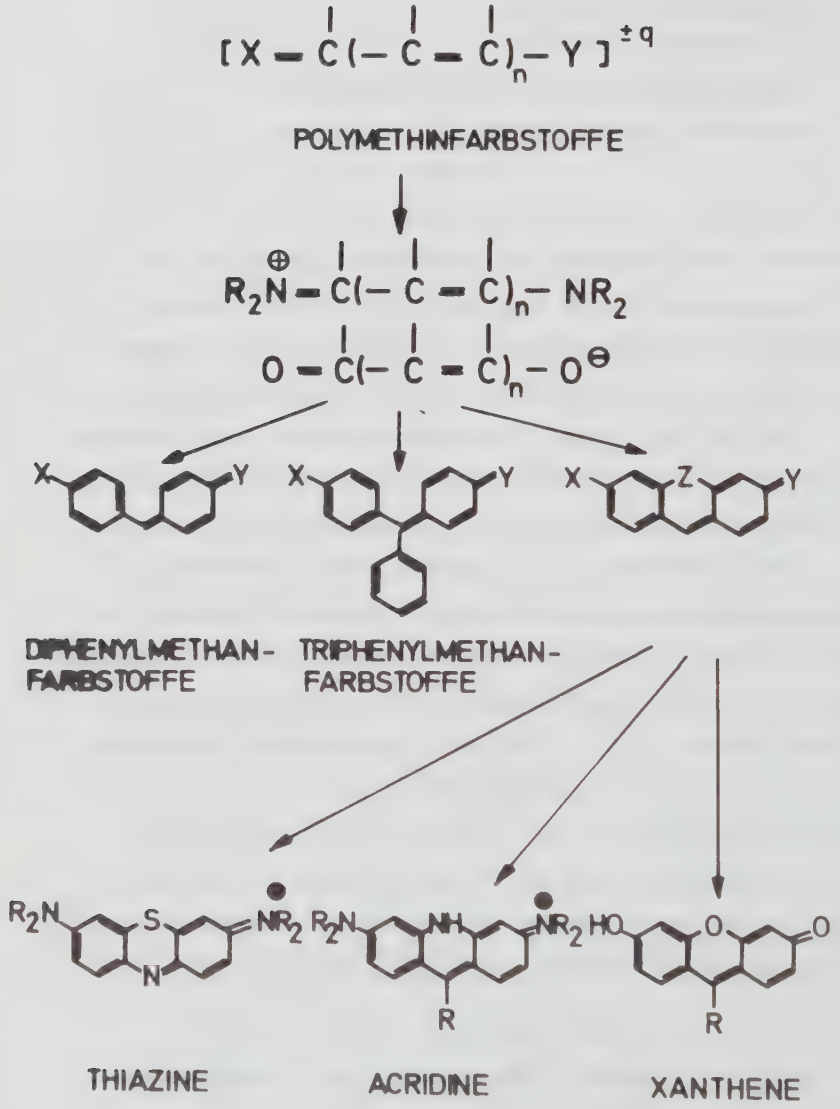
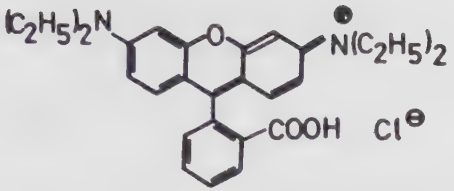
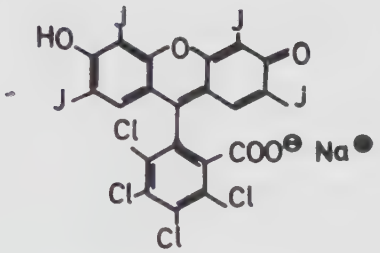



Abb. 7 Schematische Darstellung einiger Farbstoffklassen von Polymethinfarbstoffen

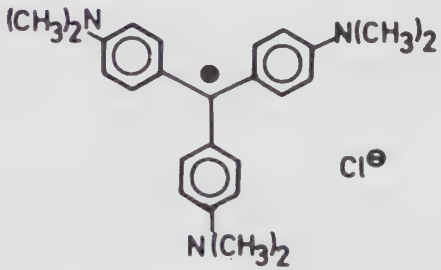
RHODAMIN B
RHB



ROSE BENGALE
RB



KRISTALLVIOLETT
KRV



METHYLENBLAU
MB

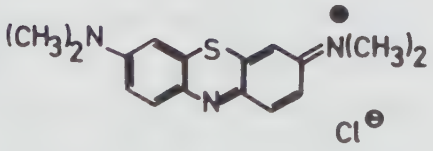


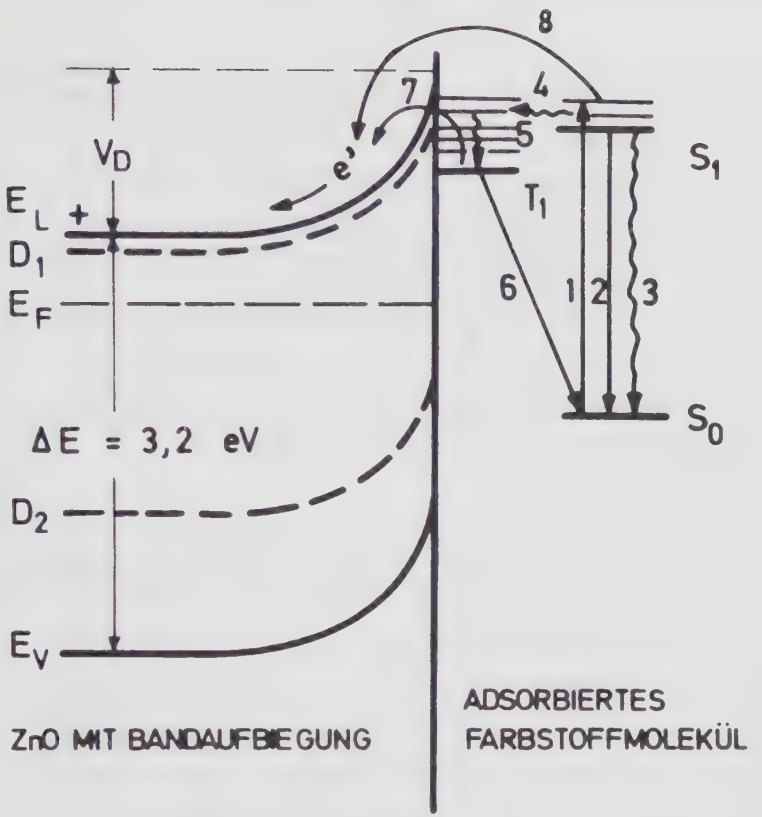
Abb. 8 Strukturformeln der in dieser Arbeit untersuchten Farbstoffe

c) eine genügend lange Lebensdauer des angeregten Zustandes, während dessen der Ladungsübertritt erfolgen kann und

d) eine hinreichend gute Adsorption.

So bewirkt eine Abweichung von der ebenen Struktur eine Herabsetzung der Sensibilisierung, da der Einbau in ein ausgerichtetes Farbstoffaggregat sterisch behindert ist. In einem solchen verdrillten Molekül ist eine optimale Überlappung der $\pi$-Orbitale nicht mehr gegeben uns somit die Resonanz der $\pi$-Elektronen gestört. Diese sterische Voraussetzung ist empirisch gefunden worden, eine theoretische Deutung dieses Effektes konnte noch nicht gegeben werden.

Die Sensibilisierung wird auch aufgehoben, wenn ein Elektronenakzeptor, z.B. Stickstoff, in die Polymethinkette eingebaut wird. Auch hier wird, ähnlich wie bei der Verdrillung, die Beweglichkeit der $\pi$-Elektronen behindert, da durch die höhere Elektronenaffinität eines Heteroatoms eine freie Ladungsresonanz nicht mehr möglich ist. Eine Substitution innerhalb des $\pi$-Systems verursacht zudem eine langwellige Verschiebung der Absorptionsbande. SCHEIBE [54] deutet diesen Effekt so, daß bei einer Störung des $\pi$-Systems seine Regel nicht mehr gilt. Das erste angeregte Niveau sinkt entsprechend der Bandenverschiebung um 0.2 - 0.5 eV, so daß es unter Umständen unterhalb der Leitungsbandkante eines Photohalbleiters zu liegen kommt, eine Elektroneninjektion nicht mehr möglich ist und der Farbstoff somit nicht mehr sensibilisieren kann.



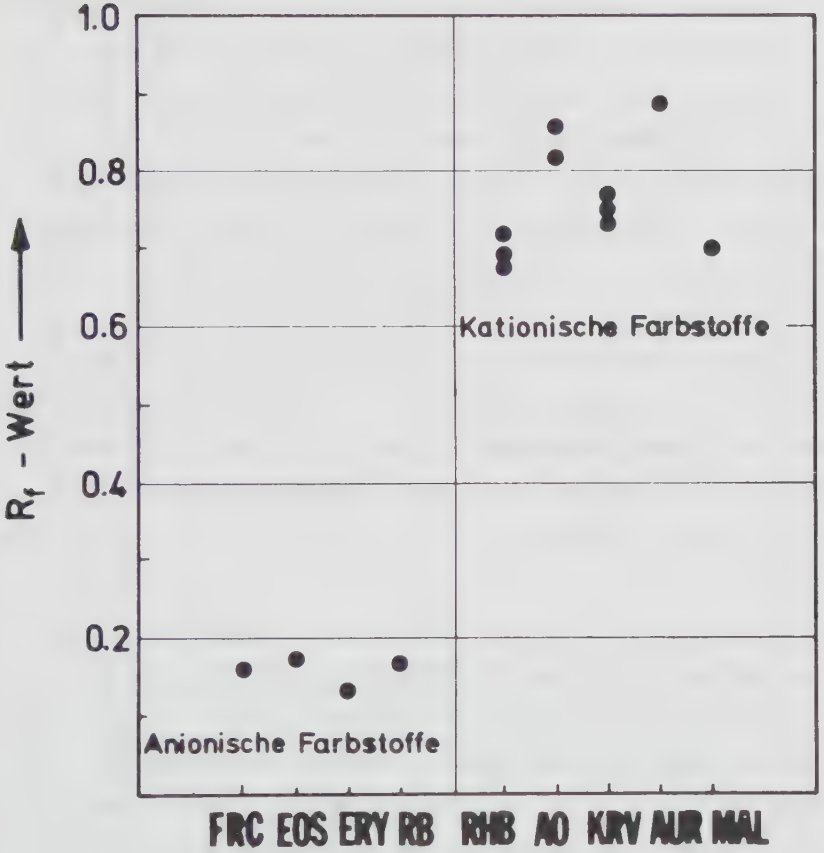

$V_D$ - Diffusionsspannung
$E_L$ - Leitungsbandkante
$D_1$, $D_2$ - Donatorenniveaus
$E_F$ - Fermipotential
$E_V$ - Valenzbandkante
$S_0$, $S_1$, $T_1$-Grund-, Singulett- und Triplett-Zustand des Farbstoffs

1. optische Anregung
2. Fluoreszenz
3. thermische Desaktivierung
4. $S_1 \rightarrow T_1$-Übergang (intersystem crossing)
5. Schwingungs- und Rotationsrelaxation
6. Phosphoreszenz
7. Injektion von $T_1$
8. Injektion von $S_1$

Abb. 9 Termschema eines adsorbierten Farbstoffs an einem Halbleiter (ZnO) mit Bandaufbiegung

Für den Ladungsübertritt muß gefordert werden, daß er innerhalb der Lebensdauer des angeregten Zustandes abläuft. Zeigt ein Farbstoff in Lösung eine starke Fluoreszenz, so kann man annehmen, daß die Reaktion vom Singulettzustand $S_1$ aus erfolgt, der eine Lebensdauer von $\tau = 10^{-5} - 10^{-9}$ sec hat. Der Sensibilisierungsschritt und die Wiederauffüllung des Grundterms $S_o$ werden dann, wenn ihre Geschwindigkeitskonstanten vergleichbare Größenordnungen haben, als konkurrierende Reaktionen ablaufen.

Wird bei einem Farbstoff nach optischer Anregung überwiegend der Triplettzustand $T_1$ besetzt, wird das Elektron von $T_1$ aus injiziert. Da das Triplett-Niveau aber energetisch tiefer liegt, könnte es sein, daß ein solcher Elektronenübertritt mit erheblich geringerer Quantenausbeute abläuft. Diese Situation ist in Abb. 9 in einem Energiediagramm schematisch dargestellt. Der Triplettzustand ist nun relativ langlebig (bis zu $\tau=10^{-3}$ sec) und auch sehr reaktionsfreudig. Ist er besetzt, hat das Molekül zwei ungepaarte Elektronen und ist damit chemisch gesehen ein reaktives Biradikal. In diesem Zustand kann es leicht mit Lösungsmittelmolekülen, adsorbiertem Sauerstoff oder anderen Farbstoffmolekülen abreagieren. Unter Umständen entstehen bei dieser photochemischen Reaktion radikalische Zwischenprodukte, die ihrerseits Elektronen abgeben, falls sie energetisch hoch liegende Elektronenterme besitzen. Man beobachtet dann einen Photostrom, obwohl der angeregte Farbstoff nicht injiziert.




FRC = Fluorescein
EOS = Eosin
ERY = Erythrosin
RB = Rose bengale
RHB = Rhodamin B
AO = Acridinorange
KRV = Kristallviolett
AUR = Auramin
MAL = Malachitgrün

Abb. 10 $R_f$-Werte einiger Farbstoffe
Adsorbens: ZnO ("Fotosiegel A")
Laufmittel: i-Propanol/Methanol/$H_2O$
= 2:2:1 Vol %

Für einen Sensibilisator ist weiterhin eine gute Adsorption eine notwendige, allerdings keine hinreichende Bedingung. Adsorptionsmessungen an ZnO-Pulvern liegen u.a. vor von OSTER und WASSERMANN [58] , sowie von NORMAN [59] . Bei Cyaninfarbstoffen wird, wenn die Polymerenbande im Sensibilisierungsspektrum auftaucht, auf eine orientierte Adsorption geschlossen [19] , da diese Farbstoffaggregate eine Parallelstellung der Moleküle bewirken und damit eine bestimmte Orientierung (leichte Schrägstellung der Moleküle) zur Festkörperoberfläche verursachen. Man kann so über Bandenverschiebungen des Photostromspektrums in der elektrochemischen Kette den Einfluß der Adsorption auf das $\pi$-Elektronensystem des Sensibilisators beobachten.

Das Adsorptionsverhalten der verwendeten Farbstoffe auf ZnO wurde dünnschicht-chromatographisch untersucht. In Abb. 10 ist der $R_f$-Wert der einzelnen Farbstoffe angegeben. Es fällt sofort auf, daß alle anionischen Farbstoffe einen kleinen $R_f$-Wert von $R_f$ = 0.12 - 0.18 besitzen und damit gut adsorbiert werden. Die kationischen Farbstoffe haben durchweg einen höheren $R_f$-Wert, der bei $R_f$ = 0.7 - 0.9 liegt.

Diese großen Unterschiede im Dünnschicht-Chromatogramm können entweder Solvatations- oder Adsorptionseffekte bewirken. Da die Solvatationsenthalpie mit wachsendem Ionenradius abnimmt [60] , dürfen die durch Solvatation bedingten Einflüsse bei den relativ voluminösen Farbstoffionen, die sich in ihrer Raum-

erfüllung sowieso wenig unterscheiden, nur eine untergeordnete Rolle spielen. Die Ursache für die unterschiedlichen $R_f$-Werte ist dann in der Adsorption am Zinkoxid zu suchen. Für diesen Effekt könnte die polare Struktur des Zinkoxids verantwortlich gemacht werden, die sich dahingehend auswirkt, daß bevorzugt anionische Farbstoffe adsorbiert werden, während die Adsorption von Farbstoff-Kation sehr viel geringer ist.

Für weitere Untersuchungen wurden deshalb aus den beiden Farbstoffklassen Rhodamin B (RHB) und Rose bengale (RB) als typische Vertreter ausgesucht. Ihr Verhalten in Adsorptions- und Sensibilisierungsexperimenten wurde jeweils miteinander verglichen.

## 5.2. Untersuchungen an Mono-Farbstoff-Systemen

### 5.2.1. Messungen mit Rhodamin B (RHB) und Rose bengale (RB) (Xanthenfarbstoffe)

#### 5.2.1.1. pH-Abhängigkeit der Sensibilisierung

Von mehreren Autoren [18]—[20] wurde der starke Einfluß des pH-Wertes auf die Sensibilisierung beobachtet. Das von TRIBUTSCH [12] [19] angenommene Tunneln durch eine Potentialbarriere kann den pH-Einfluß nicht verständlich machen. Das von ihm gefundene Ansteigen der sensibilisierten Photoströme beim Übergang zu stärker sauren Lösungen (pH 2) konnte nicht

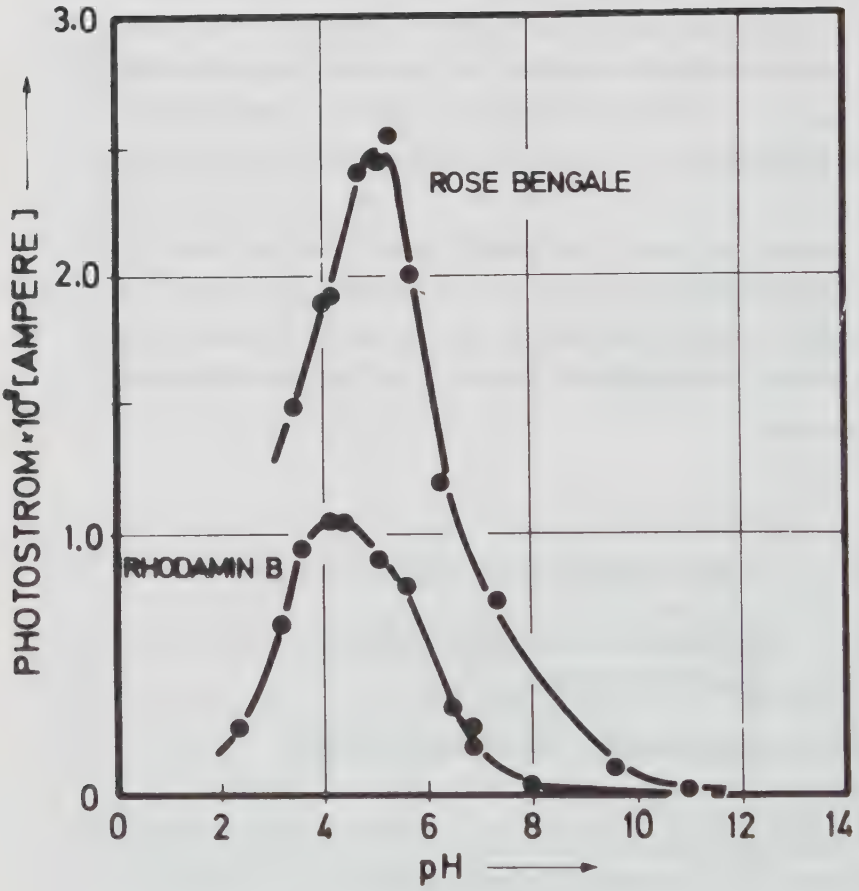



Abb. 11 Photostrom als Funktion des pH-Wertes
$C_{Farbstoff} = 10^{-4}$ molar, $C_{HAc/NaAc} = 0.05$ molar

bestätigt werden. Man findet im Gegenteil eine Abnahme des Photostroms, die allerdings nur bis etwa pH = 2 verfolgt wurde, da im Bereich pH < 2 eine verstärkte Auflösung des Zinkoxids auftritt [61] . In Abb. 11 ist dargestellt, wie sich der Photostrom für RHB und RB mit dem pH-Wert ändert. Der Maximalwert wird mit RHB bei pH = 4,3 erreicht, bei pH = 2 ist er bis auf 20 % dieses Wertes gefallen. Für pH > 4,3 sinkt er ebenfalls und liegt bei pH > 8 in der Größenordnung des Dunkelstromes.

Für RB liegt das Maximum des Photostroms bei pH = 5,2. Hier erreicht er einen Betrag, der um das 2,5fache größer ist als der von RHB. Der höhere Strom von RB und die Verschiebung des Maximums zu höheren pH-Werten kann mit der sehr viel besseren Adsorption von RB gegenüber der des RHB gut erklärt werden.

Die Abnahme der Sensibilisierung im sauren Bereich kann mit der Auflösung des Zinkoxids gedeutet werden, die schließlich so stark wird, daß sich das Adsorptionsgleichgewicht des Farbstoffs nicht mehr einstellt. Eine chemische Wechselwirkung des Sensibilisators mit Zink-Ionen an der Phasengrenze ist auszuschließen, da dies im optischen Lösungsspektrum zu beobachten wäre. Doch ist das Absorptions- und Emissionsspektrum von RHB auch bei einem $Zn^{++}$-Überschuß unverändert. Ein Einfluß von $H^+$ oder $OH^-$ ist in dem betrachteten pH-Bereich ebenfalls nicht festzustellen.

Die Auflösung von ZnO bewirkt jedoch einen Überschuß von $OH^-$ in Phasengrenznähe, so daß der tatsächliche pH-Wert an der Oberfläche sehr viel basischer ist als der im Elektrolytinnern. Diese Annahme ist sehr wahrscheinlich, da die Pufferwirkung von ZnO-Pulver,durch die sich in wäßrigen Lösungen ein pH von 6,8 einstellt, bekannt ist. Der pH-Effekt im Sauren ist dann ähnlich zu deuten wie der, der im Alkalischen auftritt.

Nun verschiebt sich mit steigendem pH-Wert der Potentialabfall in der elektrochemischen Doppelschicht in negativer Richtung. Die Aufladung der Doppelschicht wird in einem wäßrigen Elektrolyt von der amphoteren Dissoziation des Oberflächenhydroxids -ZnOH über folgende Gleichgewichte festgelegt, wie von LOHMANN [25] und BLOK [50] diskutiert wird:

$$- ZnOH \rightleftharpoons - ZnO^- + H^+ \qquad (1.1.)$$

$$- ZnOH \rightleftharpoons - Zn^+ + OH^- \qquad (1.2.)$$

Aus den Gleichgewichtsbedingungen der Reaktionen an der Phasengrenze kann die differentielle Änderung des Spannungsabfalls in der Helmholtz-Schicht abgeleitet werden. Es ist (nach [25]):

$$dV = - \frac{RT}{F} \cdot d \ln a_{H^+} . \qquad (2.1.)$$

In integraler Form lautet diese Gleichung:

$$\int_{V_{IEP}=0}^{V} dV = - \frac{2,3\ RT}{F} \int_{pH_{IEP}=9,3}^{pH} dpH \qquad (2.2.)$$

IEP = isoelektrischer Punkt.

Die Ableitung dieser Beziehung setzt voraus, daß keine spezifische Adsorption in der Art

$$- ZnOH + Cl^- \rightleftharpoons -ZnCl + OH^- \qquad (1.3.)$$

abläuft, da dann der Potentialabfall nicht allein vom pH, sondern auch von den zusätzlich vorhandenen $Cl^-$- Ionen bestimmt wird. Es würde eine Verschiebung des isoelektrischen Punktes IEP resultieren, womit sich in Gleichung (2.2.) die Integrationsgrenzen verschieben.

Nach obiger Beziehung bestimmt der pH-Wert des Elektrolyten den Potentialabfall in der Helmholtz-Schicht. Dadurch wird die Lage elektronischer Niveaus solvatisierter Moleküle relativ zu den Bandkanten verschoben. Für das angeregte Niveau eines Farbstoffmoleküls bedeutet dies, daß es mit steigendem pH energetisch absinkt,und wenn es vorher im sauren Milieu etwa auf der Höhe der Leitungsbandkante lag, so findet man es jetzt je nach Erhöhen des pH-Wertes unterhalb davon. Das Niveau wird energetisch so weit abgesenkt, wie es dem neuen Potentialabfall in der Doppelschicht entspricht. Um trotzdem eine Elektroneninjektion zu erreichen, muß eine Aktivierungsenergie $E_A$ aufgewendet werden.

Im stationären Zustand ist der Photostrom I proportional der Geschwindigkeitskonstanten k des Injizierungsschrittes gemäß

$$I \sim k \qquad (2.3.)$$

oder

$$I = k_o \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_A}{kT}\right) \qquad (2.4.)$$

$$\log I = \frac{-\Delta E_A}{2{,}3\ kT} + \log k_o' \qquad (2.5.)$$

Durch Ausführen der Integration von (2.2.)erhält man

$$\Delta V = - \frac{2,3\ RT}{F} \cdot \Delta pH \qquad (2.6.)$$

und mit Gleichung (2.5.) ergibt sich

$$\Delta \log I = - \Delta pH \qquad (2.7.)$$

Das heißt, die Erhöhung des pH-Wertes um eine Einheit, ändert den Photostrom um eine Zehnerpotenz. Aus den experimentellen Daten von Abb. 12 ergibt sich jedoch nur eine halb so große Steigung. Sie ist für RHB und RB etwa gleich.

Gemäß Gleichung (2.6.) sollte sich pro pH-Wert-Änderung das Potential um -59 mV verschieben. Experimentell findet man jedoch aus Kapazitätsmessungen eine Änderung um -54 mV [25] . Das bedeutet für Gleichung (2.7.) einen Korrekturfaktor f von f = 0,92. Auch jetzt ist noch keine genaue Übereinstimmung erreicht, da diese Korrektur nur ungefähr 10 % der Meßgröße ausmacht.

Zu berücksichtigen ist die modellmäßige Annahme, daß Leitungsbandkante und $S_1$-Zustand des angeregten Farbstoffs energetisch auf gleicher Höhe liegen. Diese Voraussetzung ist sicher nur näherungsweise erfüllt, doch kann das Modell die Größenordnung des pH-Effektes befriedigend erklären.

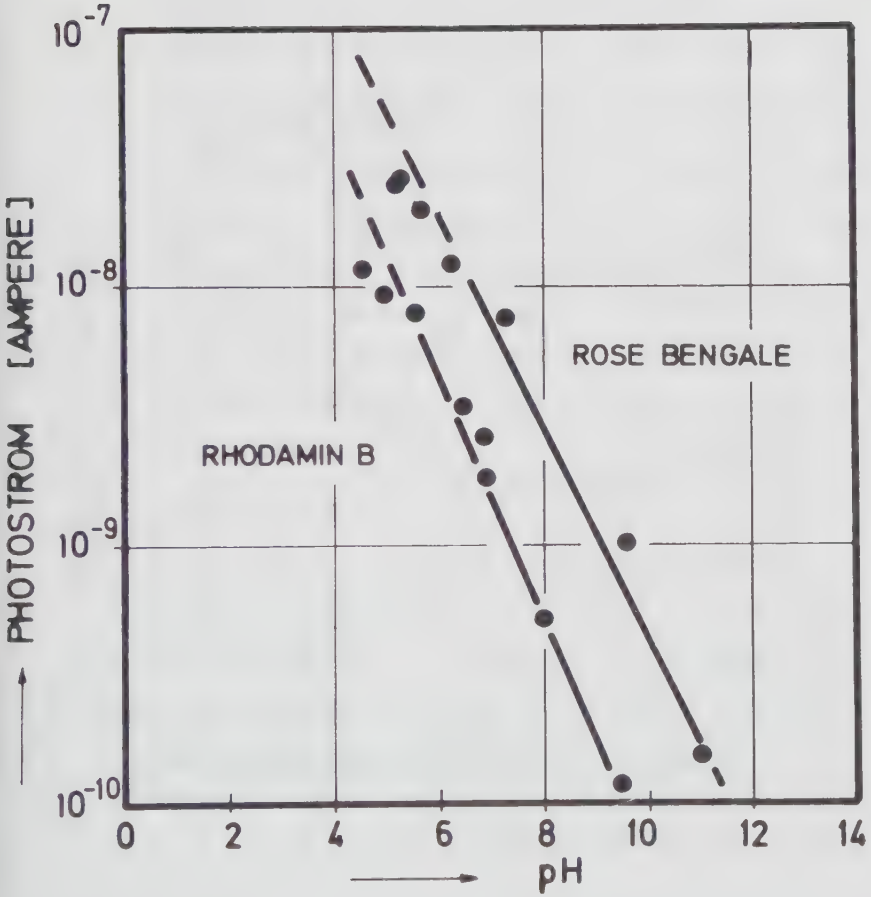



Abb. 12 Logarithmus des Photostroms in Abhängigkeit vom pH-Wert (Meßpunkte nach Abb. 11)

5.2.1.2. Sensibilisierung in methanolischen Lösungen

Das Lösungsmittel nimmt beim Vorgang der Sensibilisierung zwar an der Gesamtreaktion nicht teil, kann aber, wie noch gezeigt werden soll, indirekt in das Reaktionsgeschehen eingreifen. Beeinflußt das Lösungsmittel das Adsorptionsgleichgewicht, so können die Elektronenterme des Sensibilisators relativ zu den Bandkanten verschoben werden. Allein schon durch die Solvatation wird eine energetische Absenkung von 1 eV entsprechend einer Solvàtationsenthalpie von größenordnungsmäßig 25 kcal/mol verursacht. Das solvatisierende Lösungsmittel bestimmt somit die Energie des angeregten Zustandes, von dem die Sensibilisierung ausgeht.

Auch der Potentialabfall in der Helmholtz-Schicht wird maßgeblich von der Art des Lösungsmittels beeinflußt, indem sich bei Zugabe einer zweiten Komponente zu einem wäßrigen Elektrolyten die H-Ionen-Aktivität ändert. Ein definierter pH-Wert läßt sich dann wegen des Mediumeffektes nicht mehr angeben, und der mit einer Glaselektrode gemessene pH ist nur noch ein relatives Aciditätsmaß.

Löst man Fluoreszenzfarbstoffe in verschiedenen Lösungsmitteln, so beobachtet man oft, daß die Intensität des emittierten Lichtes stark variiert. Durch interionische Wechselwirkungen kann eine Löschung der Fluoreszenz auftreten, die direkt auf die Quantenausbeute der Sensibilisierung einwirkt, da der

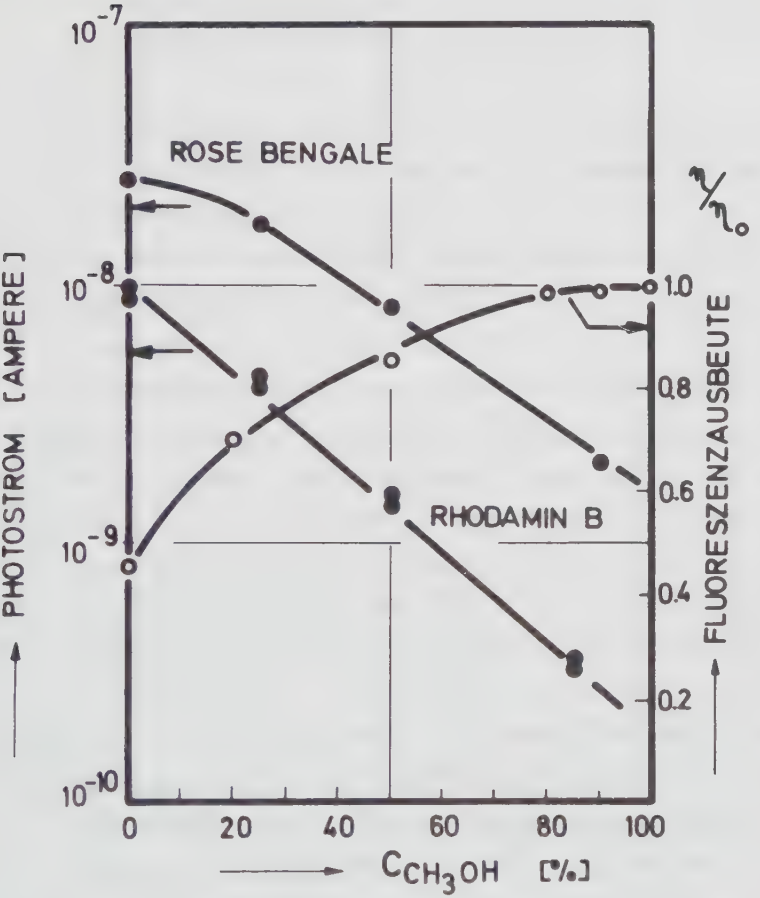



Abb. 13 Abhängigkeit des Photostromes von Rhodamin B und Rose bengale sowie der Fluoreszenzausbeute von Rhodamin B von der Methanol-Konzentration

$C_{Farbstoff} = 10^{-4}$ molar;

$C_{HAc/NaAc} = 0.1$ molar

Rückschritt, d.h. die Desaktivierung des angeregten Moleküls, als Konkurrenzreaktion zur Elektroneninjizierung abläuft.

Mit RHB und RB wurden vergleichende Photostrommessungen in wäßrig-methanolischen Lösungen durchgeführt (siehe Abb. 13). Dabei läßt sich die Änderung der Fluoreszenzausbeute von RHB als Funktion des Methanol-Gehalts photometrisch verfolgen. Man findet für beide Farbstoffe eine logarithmische Abhängigkeit des Photostroms bei Methanol-Zugabe. Die Steigung der beiden Geraden ist im Bereich kleiner Wasser-Konzentrationen etwa gleich. Bei kleinen Methanol-Gehalten ist die Photostromzunahme für RB geringer, als es dem logarithmischen Verlauf entspricht.

Vergleicht man die relative Fluoreszenzausbeute von RHB mit dem entsprechenden Photostrom, so stellt man grundsätzlich fest, daß ein Anstieg der Fluoreszenz mit einer Verringerung der Sensibilisierung gekoppelt ist. Man sieht jedoch, daß die Fluoreszenz (lineare Auftragung) weniger stark wächst als es der Abnahme des Photostromes entspricht. Die Beeinflussung der Elektroneninjektion zusätzlich über Änderungen der Löslichkeit und damit des Adsorptionsgleichgewichtes und der H-Ionen-Aktivität bei Methanol-Zugabe ist deshalb sehr wahrscheinlich.

5.2.1.3. Einfluß von Leitsalz-Ionen auf die Sensibilisierung

Bei den meisten Messungen an der elektrochemische Kette wurde auf den Zusatz von Leitsalzen verzichtet, da sie keine Änderung im Photostromverhalten ergaben. Trotzdem sollte ihr Einfluß untersucht werden, insbesondere der des Acetat-Ions, da bei fast allen Sensibilisierungsmessungen ein Acetat-Puffer zur Anwendung kam.

Es wurden deshalb Experimente ausgeführt, bei denen, abhängig vom pH-Wert der Lösung, die Photoströme bei Anwesenheit verschiedener Leitsalze gemessen wurden. Die pH-Wert-Variation wurde durch Zugabe geringer Mengen $HNO_3$/NaOH erreicht. Die Ergebnisse sind in Abb. 14 wiedergegeben. Bei allen Salzen zeigte sich ein Maximum des Stromes, ähnlich der Charakteristik der gepufferten Farbstofflösungen in Abb. 11.

Mit $KNO_3$ (2), $Na_2SO_4$ (3) und ohne Zusatz (4) betrug der maximale Photostrom $I = 1{,}5 - 3{,}0 \cdot 10^{-9}$ A und lag etwa einheitlich bei pH $\approx$ 3. Mit $CH_3COONa$ wurde der höchste Strom gemessen und trat bei pH = 3,6 auf. Die pH-Verschiebung könnte man mit der Pufferwirkung von $CH_3COONa$ erklären, die als Salz einer schwachen Säure bewirkt, daß der pH-Wert direkt an der Oberfläche in einem weiten Bereich konstant bleibt, was auch an dem breitbandigen Verlauf der Kurve erkennbar ist. Ähnlich verhält sich $(COONa)_2$, doch wegen der Bildung des schwer löslichen Zinkoxalats an der ZnO-Oberfläche sind Photo- und Dunkelstrom sehr niedrig. Die Bildung schwer löslicher Verbindungen tritt auch bei Phosphatsalzen auf. Eine fast totale

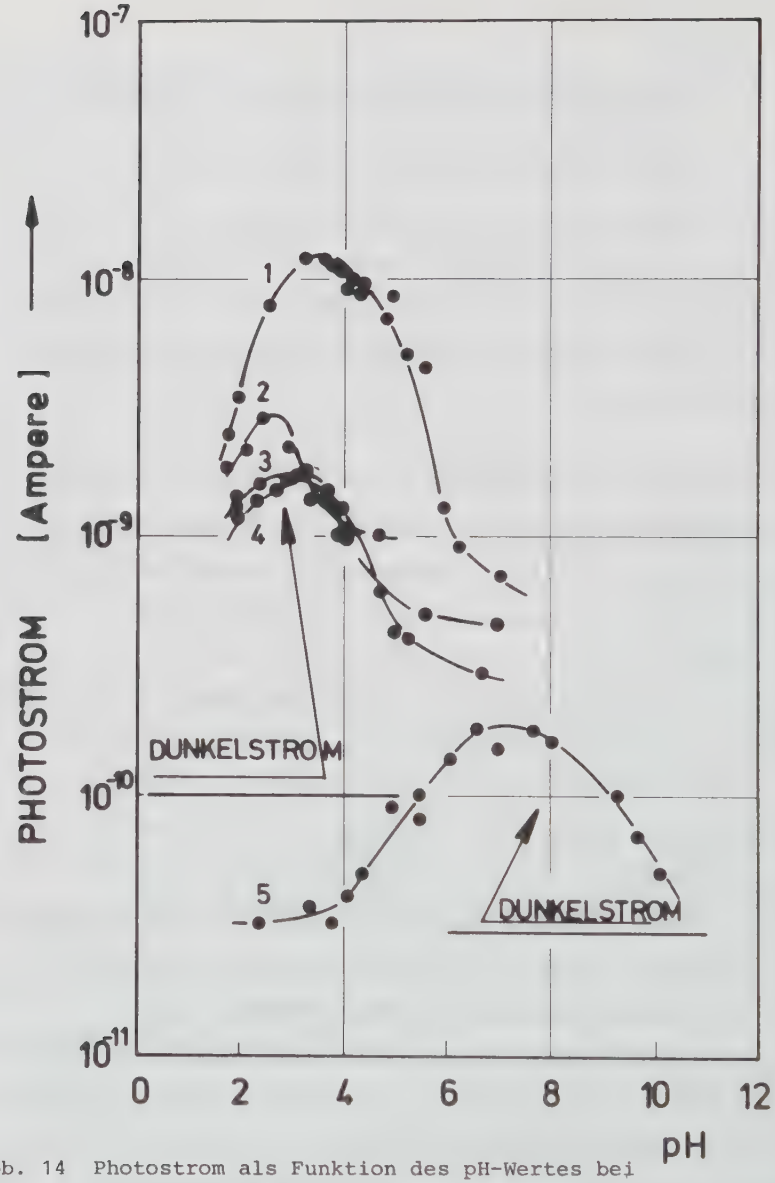



Abb. 14 Photostrom als Funktion des pH-Wertes bei verschiedenen Leitsalz-Zusätzen

$C_{Salz}$ = 0.2 molar

$C_{RHB}$ = $10^{-4}$ molar $\lambda$ = 555 nm

1- $CH_3COONa$ 4- Kein Leitsalz

2- $KNO_3$ 5- $(COONa)_2$

3- $Na_2SO_4$

Blockierung der Elektrodenoberfläche für den Ladungsaustausch wurde hier schon früher [18] beobachtet.

Man sollte, um Störungen der Meßgröße zu vermeiden, Leitsalze verwenden, die möglichst keine oder nur eine geringe Beeinflussung der Ströme verursachen. Nun zeigt gerade das Acetat-Ion die größten Wirkungen auf den sensibilisierten Photostrom. Doch kann es ohne Bedenken bei den Messungen als Acetat-Puffer eingesetzt werden, da die Puffer-Konzentrationen immer etwa konstant waren und zudem beobachtet wurde, daß ab einer bestimmten Konzentration ($c > 0{,}01$ mol/l) eine Erhöhung den Strom nicht mehr veränderte.

## 5.3. Messungen mit Xanthenfarbstoffen in Gegenwart umladbarer Ionen

### 5.3.1. Photostrommessungen

Die Regenerierung des Farbstoffs nach dem Sensibilisierungsakt ist wichtig zum Verständnis des Reaktionsmechanismus, auch im Hinblick darauf, ob ein Farbstoffmolekül zu einer mehrmaligen Elektroneninjektion befähigt ist. Die Beteiligung umladbarer Ionen an der Sensibilisierungsreaktion wurde von HAUFFE und Mitarbeitern [18] [20] [22] untersucht. Aus der starken Erhöhung der Quantenausbeute bei Zusatz von Halogeniden und der Fluoreszenzlöschung dieser Ionen diskutieren sie einen Cosensibilisierungsmechanismus gemäß

$$F \rightleftharpoons F^* \qquad (1)$$

$$F^* + X^- \longrightarrow F^- + X \qquad (2)$$

$$F^- \longrightarrow F + e' \ (ZnO) \qquad (3)$$

$$2X \longrightarrow X_2 \qquad (4)$$

dabei $X^-$ = cosensibilisierendes Anion.

Auf der Suche nach weiteren binären Systemen, bei denen durch Ladungsübertragung die Effektivität der Sensibilisierung erhöht wird, wurde das Verhalten einer Reihe anorganischer Ionen untersucht. Alle Anionen, die ohne Einfluß waren, bzw. die Stromausbeute herabsetzten, waren dabei ohne Interesse. Die Photoströme von RHB als Funktion der Salzkonzentration sind in Abb. 15 aufgetragen. Neben den schon bekannten Halogeniden, die eine abgestufte Photostromerhöhung in der Reihe $Cl^-$, $Br^-$ und $J^-$ bewirken, wurden die Pseudohalogenide $SCN^-$ und $SeCN^-$ als wirksame Cosensibilisatoren gefunden. Der Photostromanstieg bei Thiocyanat-Zusatz beginnt schon bei relativ niedrigen Konzentrationen und hat bei c = 0,1 m/l bereits fast den Maximalwert erreicht. Einen außerordentlich starken Einfluß zeigt das Selenocyanat-Ion. Schon bei einer Konzentration von c = 0,05 m/l beträgt der Photostrom etwa das 20fache des Anfangswertes. Bei höheren Konzentrationen beobachtet man einen Abfall, der vermutlich darauf zurückzuführen ist, daß sich $SeCN^-$, das chemisch recht instabil ist, an der Luft unter Selenabscheidung zersetzt. Diese Ausfällung wird durch das saure Milieu des Elektrolyten verursacht, da NaSeCN bei pH-Werten, die kleiner als 3-4 sind, nicht beständig ist.

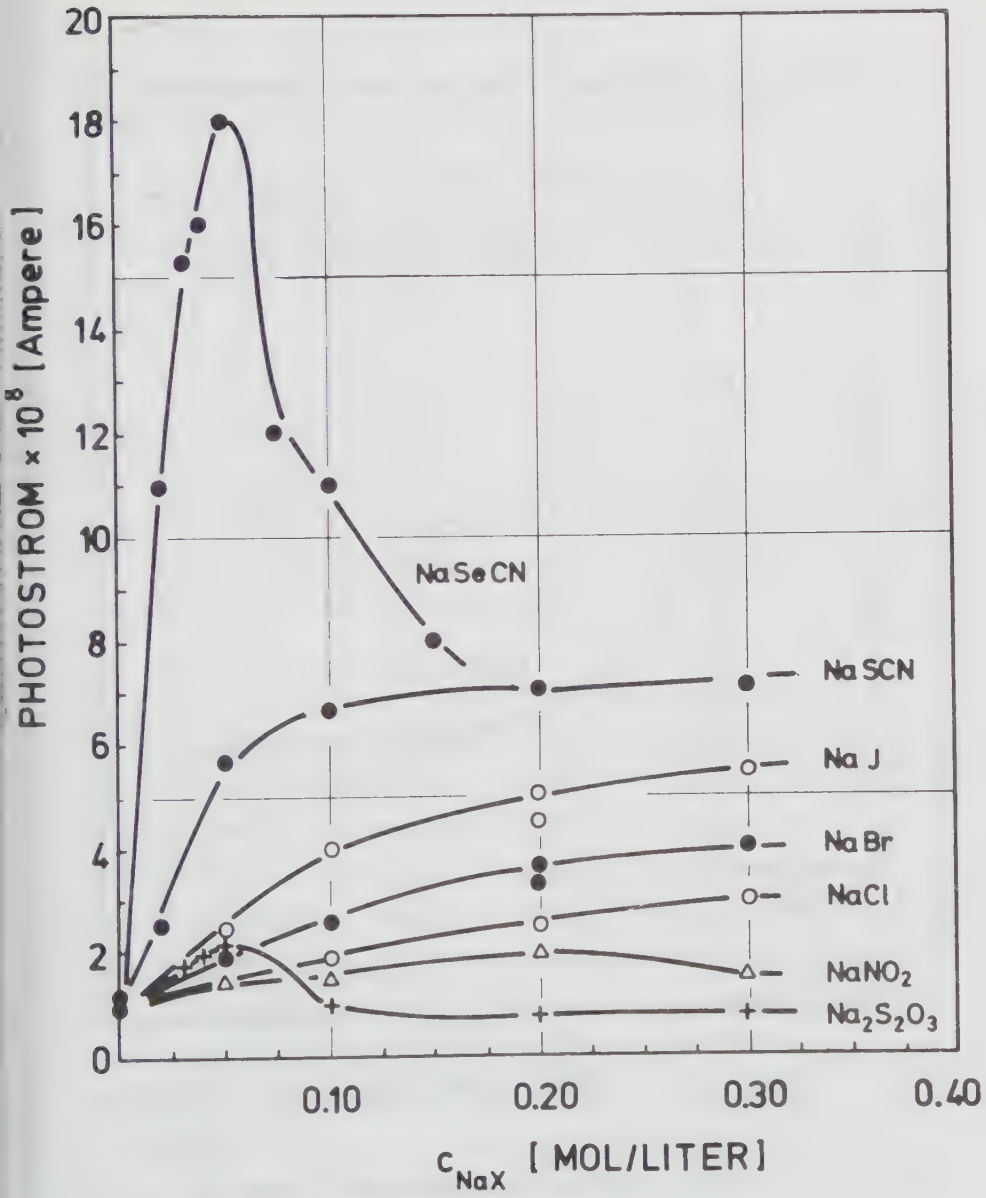



Abb. 15 Sensibilisierte Photoströme von Rhodamin B als Funktion der Salzzugabe

$C_{RHB}$ = $10^{-4}$ molar

pH = 4,6 (Acetat-Puffer)

$\lambda$ = 555 nm

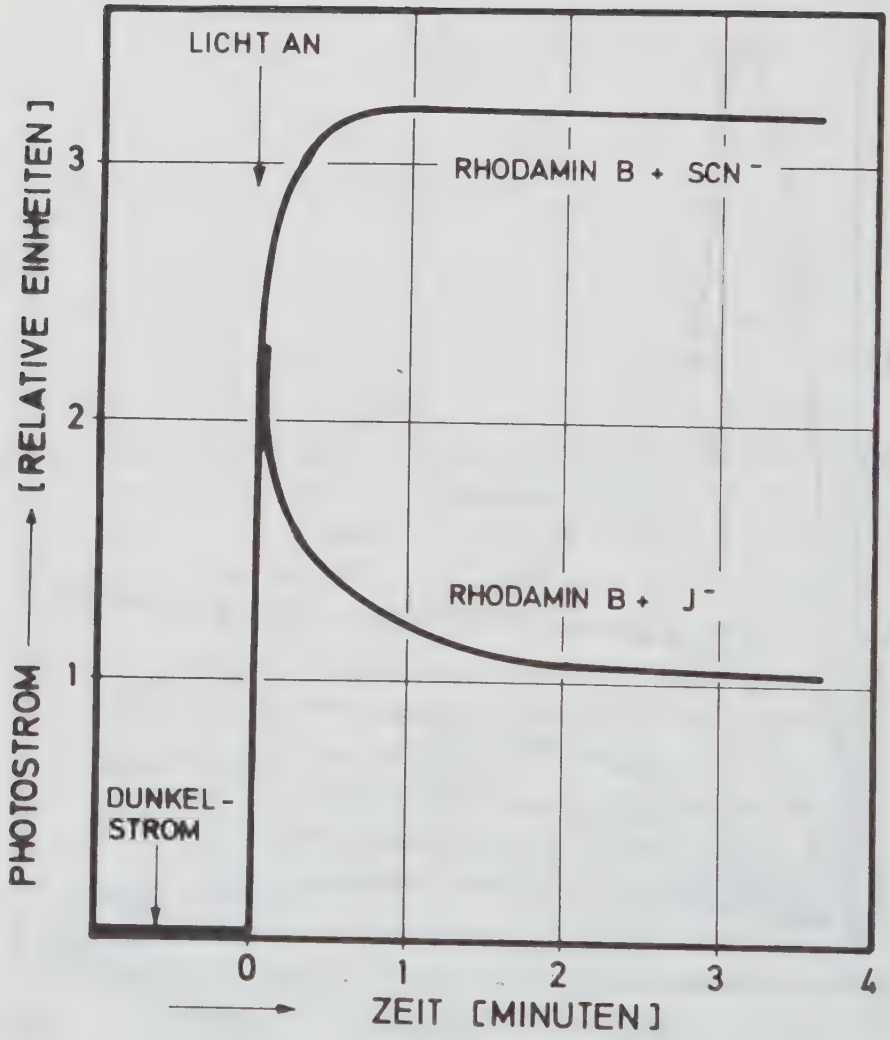



Abb. 16 Zeitliche Photostromänderung mit Rhodamin B und NaSCN-, bzw. NaJ-Zusatz bei Lichteinstrahlung

Ionen mit geringerer Wirkung sind Nitrit und Thiosulfat. Während Nitrit den Photostrom annähernd verdoppelt, ist die Wirkung von Thiosulfat nur geringfügig besser. Bei Thiosulfat tritt bei pH = 4,6 und c > 0,05 m/l eine Zersetzung unter Schwefelabscheidung ein, wobei der Photostrom wieder auf seinen Anfangswert absinkt.

Beobachtet man das zeitliche Verhalten der Ströme, so stellt man nach einem raschen Anstieg einen langsamen exponentiellen Abfall fest. Dieses Verhalten zeigen die Halogenide, besonders ausgeprägt das Jodion. Je nach Salzkonzentration kann der Strom hier nach einigen Minuten bis auf die Hälfte wieder zurückfallen, bevor er konstant bleibt.

Eine gänzlich andere Charakteristik erhält man bei Verwendung von Thiocyanat. Hier steigt der Strom stetig an, erreicht ein Plateau und sinkt erst über einen längeren Zeitraum langsam ab. In Abb. 16 sind die aufgenommenen Strom-Zeit-Kurven der RHB-Sensibilisierung in Gegenwart der beiden Ionen wiedergegeben. Zusätzlich tritt mit $SCN^-$ eine Bandenverschiebung im Aktionsspektrum des Photostroms auf, die abhängig von der Konzentration bis zu $\lambda$ = 20 nm in Richtung größerer Wellenlänge betragen kann. Dieser Effekt sei hier nur angemerkt. Er wird später in Abschnitt 5.3.4. ausführlicher behandelt.

Über die Photostrommessungen an den binären Systemen, bei denen ein Ladungsaustausch stattfindet, läßt sich zusammenfassend feststellen:

(a) Die cosensibilisierende Wirkung von $SCN^-$ ist deutlich besser als die von $J^-$, $Br^-$ und $Cl^-$; eine enorme Steigerung der Stromausbeute gelingt mit $SeCN^-$.

(b) Die Strom-Zeit-Kurven der beiden Systeme RHB/$J^-$ und RHB/$SCN^-$ verlaufen prinzipiell anders; mit $J^-$ steigt der Strom schnell an und klingt dann exponentiell ab; mit $SCN^-$ steigt er anfänglich ebenfalls schnell an, wird dann nach etwa 40 sec stationär und bleibt längere Zeit konstant.

(c) Im Photostromspektrum beobachtet man mit dem System RHB/$SCN^-$ eine deutliche bathochrome Verschiebung von $\Delta\lambda = 15 - 20$ nm.

### 5.3.2. Fluoreszenzmessungen

Von PUSCH [20] wurden bereits Fluoreszenzmessungen im Zusammenhang mit Sensibilisierungsexperimenten durchgeführt. Die beobachtete Cosensibilisierung wird mit einem Elektronenübergang vom löschenden Anion in das nach der optischen Anregung nur einfach besetzte Grundniveau des Farbstoffmoleküls gedeutet. Einem Anstieg des Photostromes muß demnach eine Zunahme der Fluoreszenzlöschung entsprechen. In Abb. 17 ist die Abnahme der Fluoreszenzausbeute von RHB mit einigen cosensibilisierenden Anionen dargestellt.

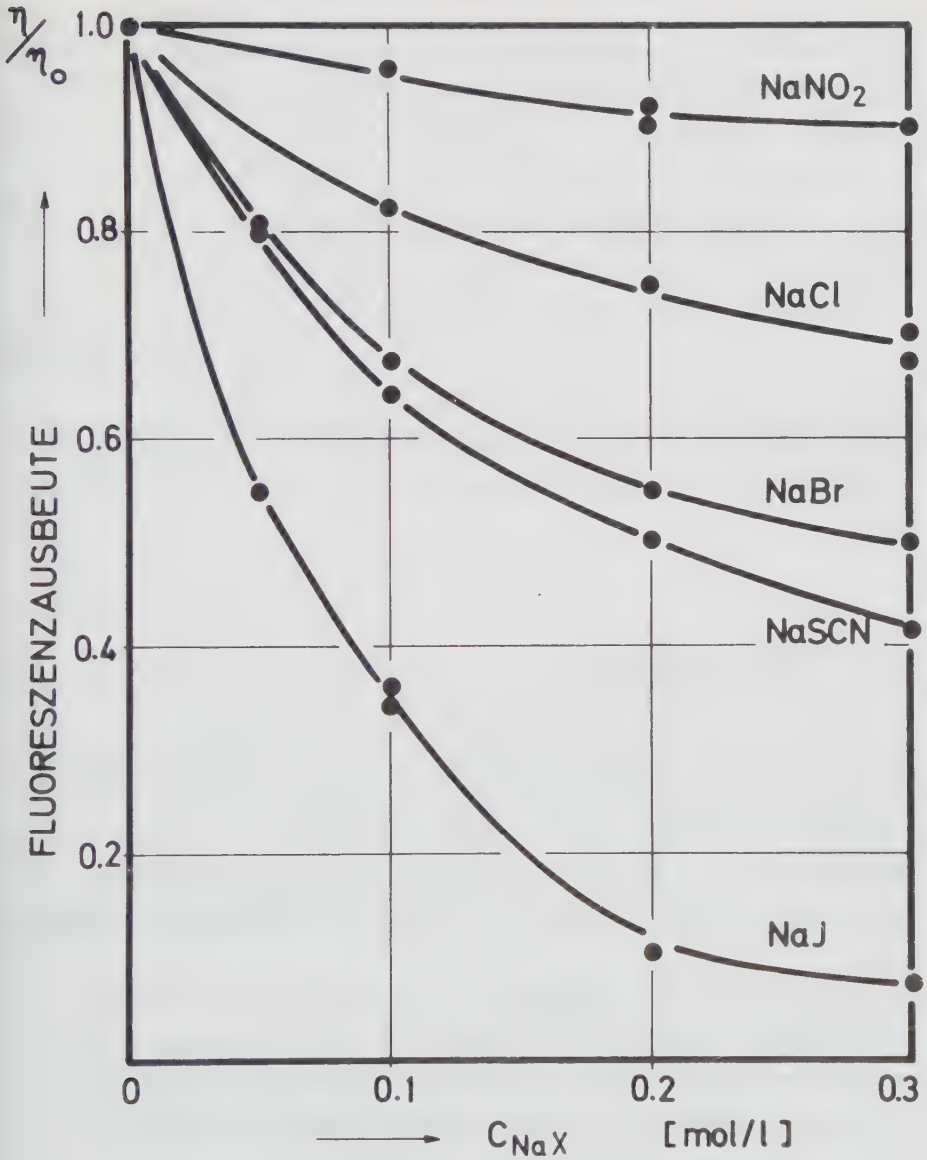



Abb. 17 Fluoreszensausbeute einer Rhodamin B-Lösung in Abhängigkeit von der Salzzugabe

$C_{RHB} = 10^{-4}$ molar

pH = 4,6 (Acetat-Puffer)

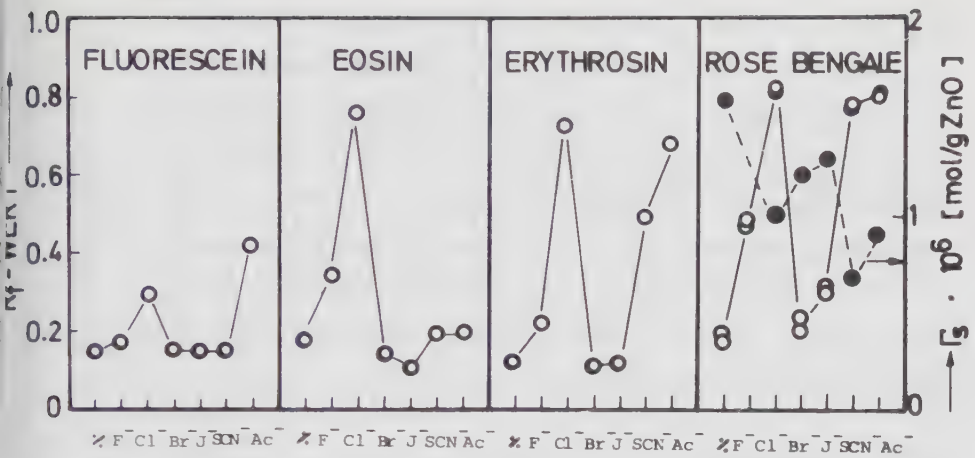
Ein Vergleich mit Literaturangaben ergibt, daß einheitliche Messungen der Halbwertlöschkonzentration nicht vorliegen, doch ist für die hier angestellten Betrachtungen nur der qualitative Gang der Meßwerte wichtig. Es fällt nämlich auf, daß, obwohl $SCN^-$ einen deutlich höheren Sensibilisierungsstrom verursacht als $J^-$, es in seiner fluoreszenzlöschenden Wirkung beträchtlich weniger wirksam ist, als das Jodion.

Dieser Sachverhalt steht den Annahmen des Cosensibilisierungsmodells entgegen und führt zu einem Widerspruch. Um diesen zu klären, wurden weitere ergänzende Messungen ausgeführt.

### 5.3.3. Adsorptionsmessungen

Da bei Sensibilisierungsreaktionen die Adsorption eines Farbstoffs oft ein unbestimmter Faktor ist, wurde das Adsorptionsverhalten verschiedener kationischer und anionischer Farbstoffe untersucht, und insbesondere der Einfluß von Salzzusätzen studiert.

Erste vergleichende Übersichtsmessungen wurden mit dünnschichtchromatographischen Methoden durchgeführt. Die Ergebnisse sind aus Abb. 18 ersichtlich. Hierzu wurde ZnO (mit etwa 5 % Harzanteil) als Adsorbens in einer Schicht auf Glasplatten gestrichen. Die Farbstoffe wurden mit einer Mikropipette aus methanolischer Lösung mit definierter Konzentration aufgebracht.



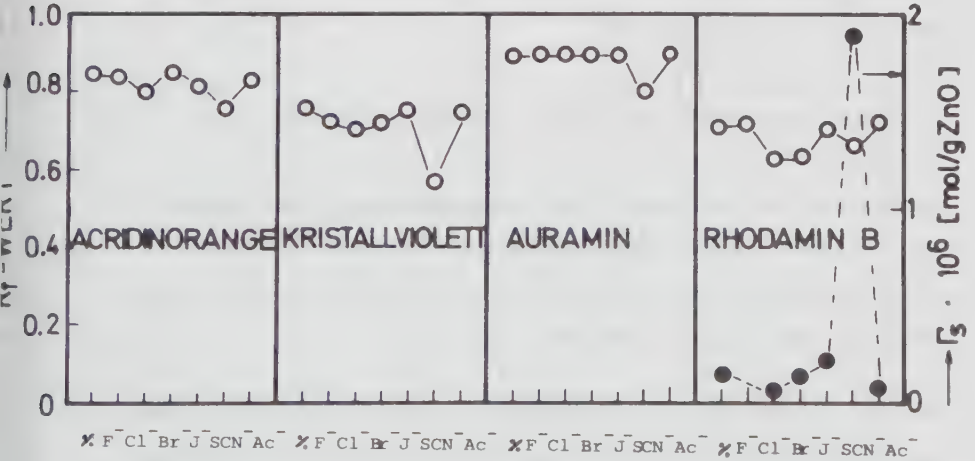




Abb. 18 $R_f$-Werte verschiedener Farbstoffe bei Salzzusätzen
Adsorbens: ZnO ("FotosiegelA")
Laufmittel: i-Propanol/Methanol/Wasser = 2:2:1 Vol%
Zum Vergleich für RB und RHB: an ZnO-Pulver adsorbierte Farbstoffmenge $\Gamma_S$

Auf den Startfleck wurden dann die entsprechenden Natriumsalzlösungen gegeben, deren Anionen untersucht werden sollten. Normalerweise findet im Dünnschicht-Chromatogramm eine Trennung der Substanzen statt [62], doch wenn die Salze im Überschuß dazugegeben werden, kann man die gegenseitige Beeinflussung von Salz und Farbstoff beobachten, die aufgrund von Solvatations- und Adsorptionseffekten zustande kommt. Ein Vergleich mit Adsorptionsmessungen an Pulvern unterstützt die Aussagekraft dieser Methode.

Es ist festzustellen, daß die Adsorption aller kationischen Farbstoffe mit hohem $R_f$-Wert von Salzzusätzen nur wenig beeinflußt wird. Nur bei Zugabe von $SCN^-$ ergibt sich für diese Farbstoffe eine Adsorptionsverstärkung, die sich in einem niedrigeren $R_f$-Wert bemerkbar macht. Am deutlichsten ist dieser Effekt bei KRV und AUR.

Bei den anionischen Farbstoffen wird der $R_f$-Wert in jedem Fall merklich verändert. Mit $F^-$ und $Cl^-$ steigt der Wert, der ohne Zusatz bei etwa 0,1 - 0,2 liegt, bis zu 0,8 an. Daß er mit $Br^-$ und $J^-$ wieder abrupt fällt, ist wahrscheinlich auf eine chemische Reaktion am ZnO zurückzuführen, die bei diesen Experimenten nie ganz auszuschließen ist.

Für RB und RHB sind zum Vergleich die adsorbierten Farbstoffmengen aufgetragen, die bei Messungen an ZnO-Pulvern gefunden wurden. Die beiden Kurvenzüge müssen gegenläufiges Verhalten

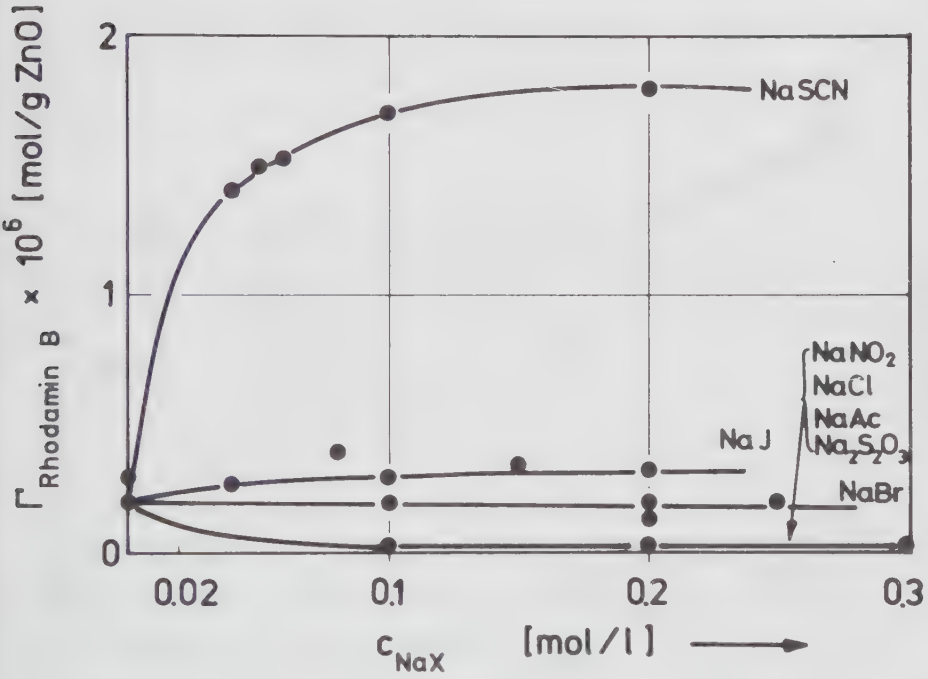



Abb. 19 Adsorptionsbeeinflussung von Rhodamin B an Zinkoxid durch Salzzusätze

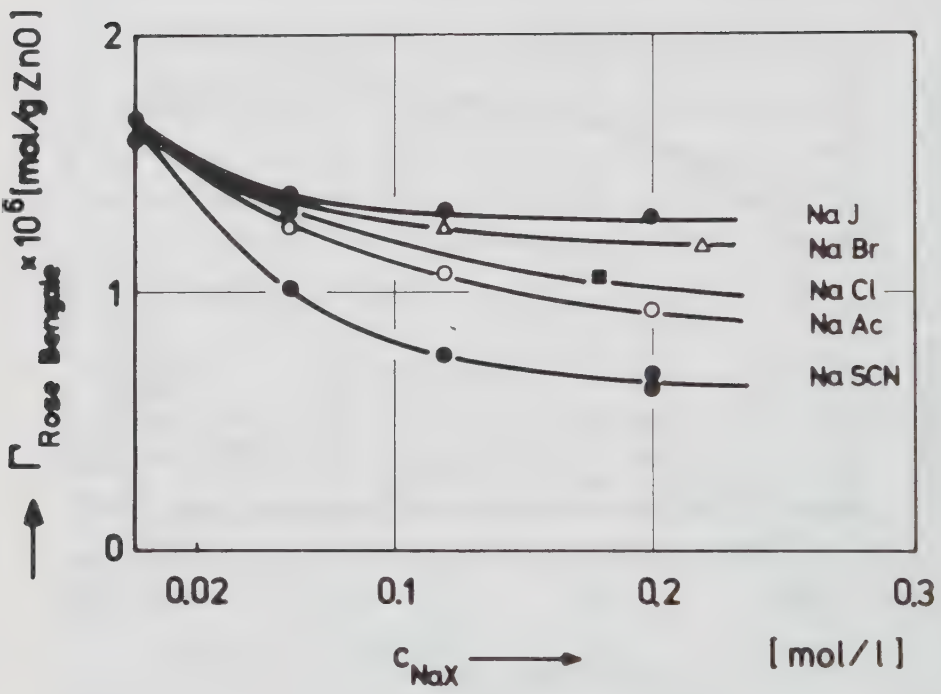



Abb. 20 Adsorptionsbeeinflussung von
Rose bengale an Zinkoxid
durch Salzzusätze

zeigen, d.h. ein großes $\Gamma_s$ entspricht einem niedrigen $R_f$-Wert und umgekehrt. Die Gegenüberstellung zeigt, daß bei RB das Dünnschicht-Chromatogramm den Pulvermessungen entspricht. Der Trend der Meßreihe wird qualitativ richtig wiedergegeben. Bei RHB sind die Verhältnisse allerdings nicht so überschaubar zu erkennen.

Quantitative Aussagen geben die Abb. 19 und 20. Hier wird die adsorbierte Farbstoffmenge an einem ZnO-Pulver in Abhängigkeit von der Salzkonzentration wiedergegeben. Während $NaNO_2$, NaCl, NaAc und $Na_2S_2O_3$ die Adsorption von RHB herabsetzen, bleibt sie bei Zusatz von NaBr konstant, während sie von NaJ leicht verstärkt wird. Durch Anwesenheit von $SCN^-$ hingegen wird die Adsorption sehr stark erhöht. Sie erreicht im Sättigungsbereich etwa den 10fachen Anfangswert. Die starke Photostromerhöhung durch $SCN^-$ kann deshalb weitgehend mit einer Erhöhung der Adsorption erklärt werden. Für die Cosensibilisierung von Thiocyanat sind deshalb zwei Effekte maßgebend. Einmal findet eine Erhöhung der Quantenausbeute durch Elektronenübertritt statt, zum andern wird, wie mit Hilfe der Adsorptionsmessungen nachgewiesen wurde, die adsorbierte Farbstoffmenge stark erhöht. Führt man die gleichen Versuche mit RB aus, so ist die Adsorption stärker als die von RHB, was auch durch die $R_f$-Werte ausgedrückt wird. Die Adsorption von RB wird durch die Salzzugabe in allen Fällen herabgesetzt und zwar sinkt sie mit NaJ am wenigsten, mit NaSCN am stärksten.

### 5.3.4. Remissionsmessungen und Vergleich mit Photostrommessungen

Die erhöhte Adsorption von RHB an ZnO bei Anwesenheit von NaSCN wird auch im Remissionsspektrum deutlich. Kurve (1) in Abb. 21a zeigt das Remissionsspektrum eines ZnO-Pulvers mit adsorbierten RHB, nachdem es eine Woche dem diffusen Tageslicht ausgesetzt war. Gegenüber Kurve (1a), die das Spektrum einer frischen Probe wiedergibt, hat durch die Ausbleichung eine starke Bandenverschiebung und eine geringfügige Intensitätsänderung stattgefunden. Versetzt man die Probe jedoch mit etwas NaSCN (2), ist die Intensität der Bande sehr hoch und eine Ausbleichung (2a) macht sich im Spektrum kaum bemerkbar.

Eine Gegenüberstellung von Photostromspektren liefert Abb. 21 b Man erkennt, daß die schon erwähnte bathochrome Bandenverschiebung sowohl bei NaSCN-Zusatz - und hier schon bei sehr geringen Konzentrationen - als auch bei einer gesättigten RHB-Lösung auftritt. Das Maximum einer weniger konzentrierten Lösung liegt bei $\lambda$ = 555 nm und zeigt gegenüber dem optischen Lösungsspektrum praktisch keine Verschiebung. Das Photostrommaximum tritt immer dann bei höheren Wellenlängen auf, wenn eine Aggregation des Farbstoffs stattgefunden hat. Das heißt, in diesem Fall ist auch mit einer verstärkten Dimerenbildung zu rechnen.

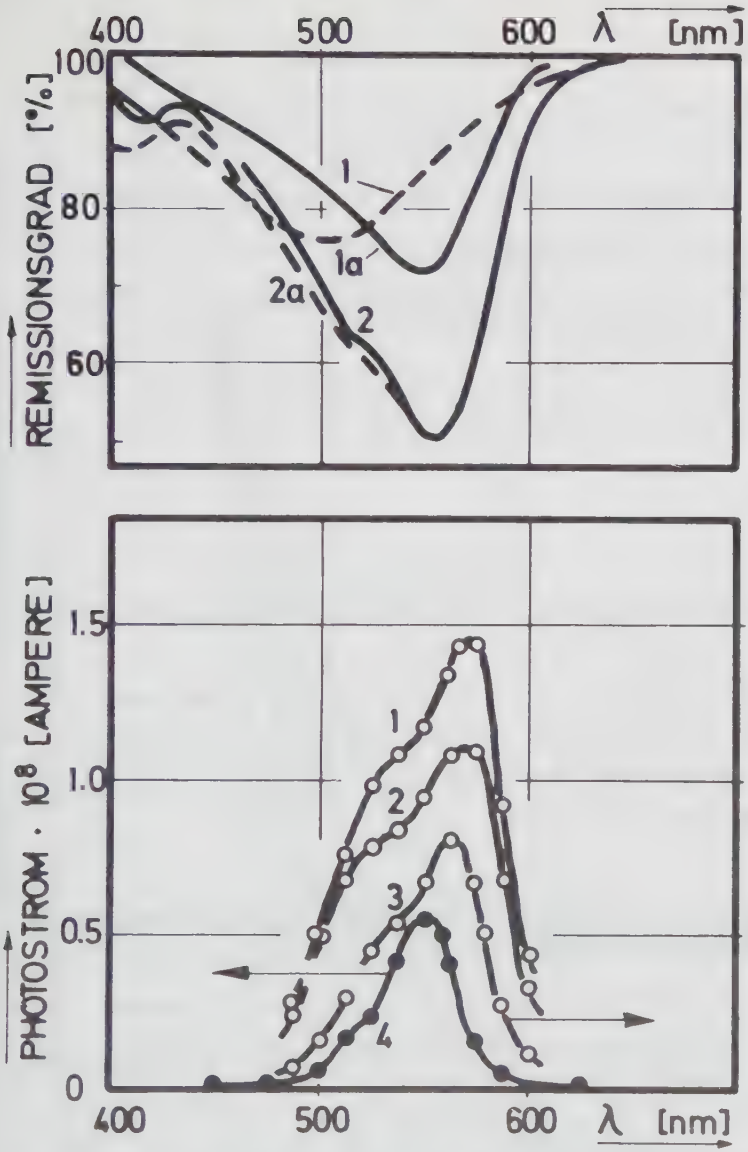



Abb. 21a Remissionsspektren von Rhodamin B (und NaSCN-Zusatz) auf Zinkoxid
RHB, ausgebleicht (1); RHB, frisch (1a);
RHB+NaSCN, frisch (2); RHB+NaSCN, ausgebleicht (2a)

Abb. 21b Photostromspektren von Rhodamin B (und NaSCN-Zusatz)
RHB+0.2m NaSCN (1), RHB+0.01m NaSCN (2),
RHB (gesättigte Lösung)(3), RHB (allein) (4),
$C_{RHB} = 2 \times 10^{-4}$ molar (außer (3))

KRÜGER und MEMMING [63] geben für RHB ein Termschema für die Dimerenbildung an. Dabei spaltet der $S_1$-Term des Farbstoffs in zwei Niveaus auf, die den Dimerenbanden entsprechen. Für die längerwellige Hauptbande geben sie eine energetische Verschiebung von $\Delta E = 0{,}06$ eV an. Dies entspricht sehr genau der beobachteten Bandenverschiebung von $\Delta\lambda = 15$ nm im Aktionsspektrum des Photostroms bei NaSCN-Zusatz, bzw. bei der Sensibilisierung mit hochkonzentrierten (gesättigten) RHB-Lösungen.

### 5.3.5. Entladungsmessungen in der elektrochemischen Zelle

In der elektrochemischen Zelle wurden Entladeversuche durchgeführt und die Dunkel- und Photoentladung miteinander verglichen. Die Photoentladung wurde durch Zusätze von Cosensibilisatoren gezielt verändert.

Für diese Experimente wurde der ZnO-Einkristall mit U =+4 Volt anodisch polarisiert. Da die Spannung genau bestimmt werden muß, wurde sie gegen eine $Ag/AgCl/\frac{n}{10}$ KCl-Vergleichselektrode über einer Lugginkapillare ermittelt. In Abb. 22 sieht man den zeitlichen Spannungsabfall.

Bei diesem Versuch kann die Entladung nur über die Phasengrenze ZnO/Elektrolyt durch Ladungsübertritt erfolgen. Der Stromfluß im äußeren Kreis ist, da er unterbrochen wird, gleich Null, wenn man davon absieht, daß ein vernachlässigbarer Anteil

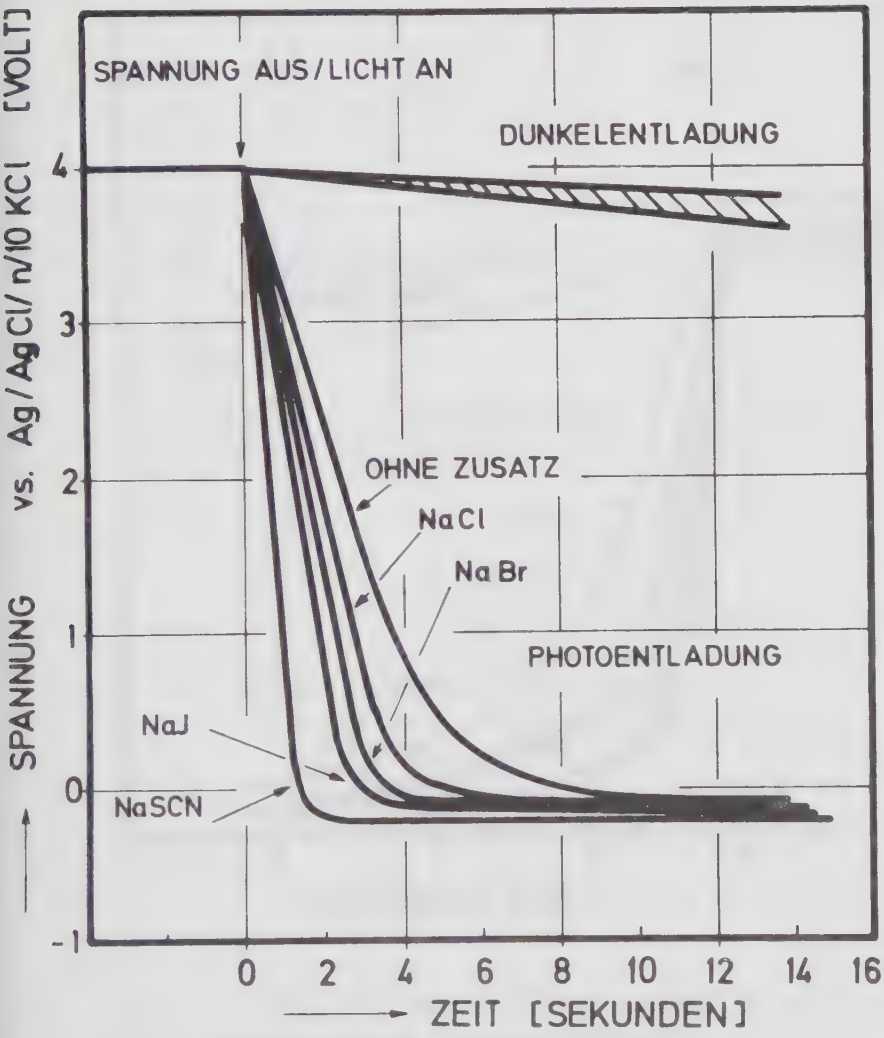



Abb. 22 Zeitlicher Verlauf der Photo- und Dunkelentladung in der elektrochemischen Kette nach Polarisation der ZnO-Elektrode mit U = +4 Volt vs. Ag/AgCl/$\frac{n}{10}$ KCl bei verschiedenen Salzzusätzen

$c_{RHB}$ = $10^{-4}$ molar
$c_{Salz}$ = 0.1 molar
$\lambda$ = 555 nm

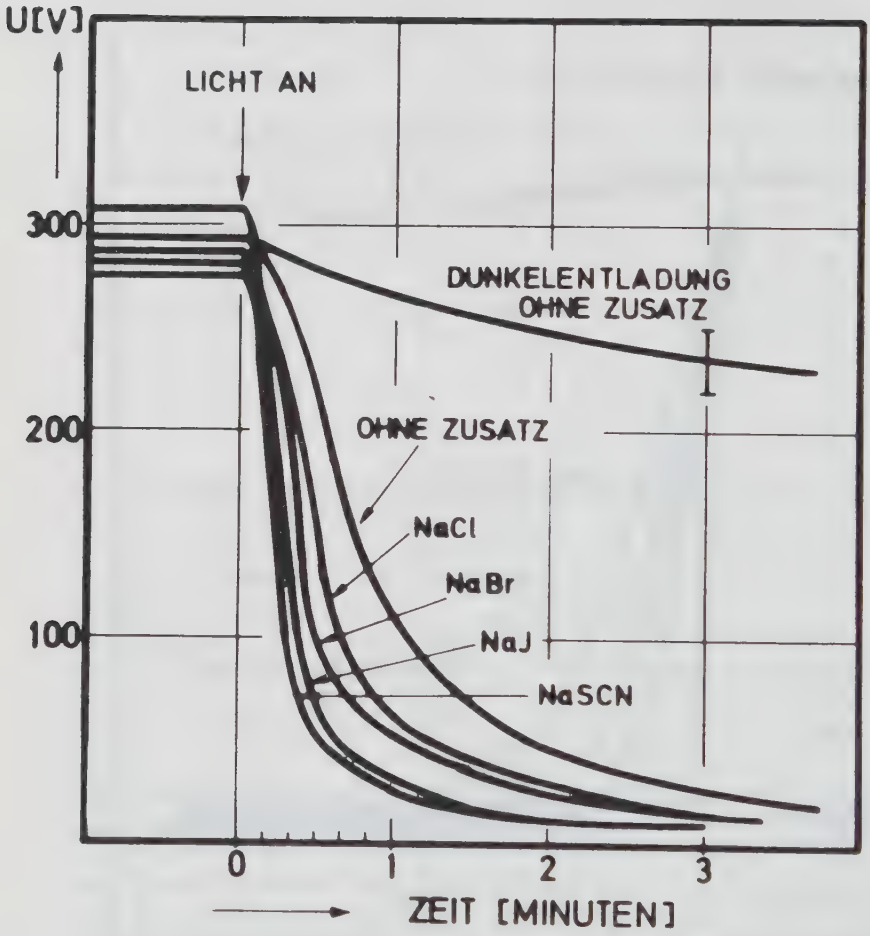



Abb. 23 Zeitlicher Verlauf der Photo- und Dunkelentladung einer ZnO/Harz-Schicht bei Salzzusätzen (jeweils $10^{-3}$ mol NaX pro 20g ZnO)

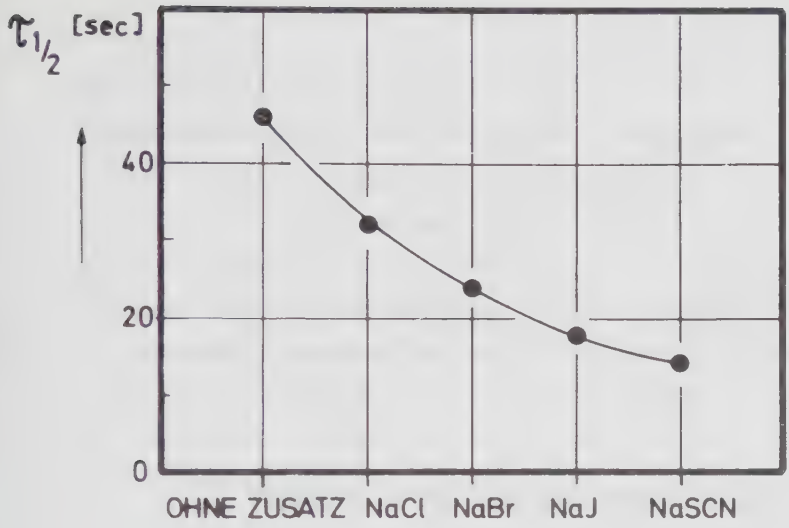



Abb. 24 Halbwertzeiten $\tau_{\frac{1}{2}}$ der Photoentladung von ZnO/Harz-Schichten bei verschiedenen Salzzusätzen
(Die Meßpunkte wurden aus den Entladekurven der Abb. 23 gewonnen)

über das messende Elektrometer abfließt. Wie man erkennt, verläuft die Dunkelentladung relativ langsam. Sie ändert sich etwas, wenn man einen Cosensibilisator in den Elektrolyten gibt. Die Photoentladung zeigt nun eine charakteristische Beeinflussung durch $Cl^-$, $Br^-$, $J^-$ und $SCN^-$- Ionen. So gibt NaSCN entsprechend einer Erhöhung der Stromausbeute auch die schnellste Entladung, während sie bei NaCl mit einer geringeren cosensibilisierenden Wirkung am langsamsten verläuft.

### 5.3.6. Entladungsmessungen an ZnO/Harz-Schichten

Entladungsmessungen an ZnO/Harz-Schichten können zur Beurteilung einer elektrophotographischen Schicht herangezogen werden. Es wurden für diese Versuche Schichten präpariert, denen definierte Salzzusätze beigegeben wurden, um festzustellen, ob sich die elektrochemischen Experimente auch auf das System ZnO/Harz übertragen lassen. Die Schicht wurde dabei möglichst reproduzierbar aufgeladen, was innerhalb einer Toleranz von 10 % auch gelang. Dann wurde die Dunkelentladung und die Photoentladung mit und ohne Salzzusatz verfolgt. Die Ergebnisse sind in Abb. 23 dargestellt.

Man erkennt eine Zunahme der Entladungsgeschwindigkeit in der Reihe $Cl^-$, $Br^-$, $J^-$ und $SCN^-$, ähnlich wie bei den Experimenten in der elektrochemischen Zelle. Aus den Messungen wurde die Halbwertsentladezeit $\tau_{\frac{1}{2}}$, d.h. die Zeit bei der die Spannung auf die Hälfte des Anfangswertes gefallen ist, bestimmt. Diese Größe ist in Abb. 24 in Abhängigkeit vom Salzzusatz graphisch aufgetragen.

### 5.3.7. Zur Kinetik der Cosensibilisierung

Die mit den Xanthenfarbstoffen durchgeführten Photostrommessungen, Fluoreszenzlöschexperimente und Adsorptionsversuche deuten auf eine intensive Wechselwirkung zwischen Farbstoffionen und cosensibilisierenden Anionen hin.

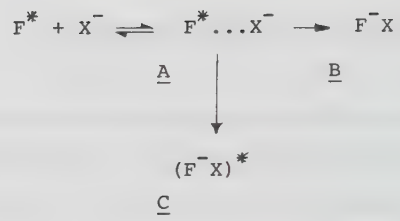
Versuche von SCHEIBE und Mitarbeitern [64] mit Triphenylmethanfarbstoffen haben gezeigt, daß zwischen Farbstoffkation und nucleophil angreifendem Anion eine Adduktbildung stattfinden kann in der Art

$$F^+ + X^- \rightleftharpoons F^+ \ldots X^- \rightleftharpoons F - X$$

Dabei verschwindet die Farbe des Kations, weil durch eine Bindung zwischen dem zentralen Kohlenstoffatom des Triphenylmethans und dem negativ geladenen Partner die Mesomerie des farbgebenden Systems unterbrochen wird. Die Einstellung dieses Gleichgewichtes hängt ab von der Nucleophilie des angreifenden Agens und der Elektrophilie des Farbstoffkations.

Diese Reaktion kann schon je nach Polarität des Lösungsmittels im Dunkeln ablaufen, so daß eine Anregung des Farbstoffs nicht notwendig ist.

Eine andere Möglichkeit der Komplexbildung kann jedoch, falls sie aus energetischen Gründen im Dunkeln nicht abläuft, durch Lichteinwirkung hervorgerufen werden:




Die Reaktion läuft über den Begegnungskomplex A ab und kann entweder zu einem fluoreszenzunfähigen Ionenpaar B führen [65], oder einen fluoreszierenden Elektronen-Donator-Akzeptor-(EDA)-Komplex bilden [66].

Der in 5.3.1. diskutierte Cosensibilisierungsmechanismus zwischen angeregtem Farbstoff und umladbaren Anionen legt aufgrund der experimentellen Befunde eine Wechselwirkung nahe, die ähnlich wie bei den oben angegebenen Reaktionen über eine Assoziat- oder (Stoß-)Komplexbildung im Übergangszustand verläuft. Diese Komplexbildung wird schon von FÖRSTER [44] bei der Diskussion des inneren Mechanismus der Fluoreszenzlöschung beschrieben und dürfte dann auch bei der Cosensibilisierung eine Rolle spielen.

Zudem ergeben Untersuchungen von McKAY und HILLSON [67] an Rhodamin 6G und anderen Farbstoffen, daß Farbstoffion und Gegenion abhängig von der Konzentration und der Art des Lösungsmittels, nicht durch Lösungsmittelmoleküle voneinander getrennt sind. Das Gegenion ist vielmehr in die Solvathülle des Farbstoffs eingebaut, wodurch korrespondierende Ionenpaare entstehen.

Anhand dieser Ergebnisse und der oben angegebenen Betrachtungen kann man für die Cosensibilisierung folgenden modellmäßigen Mechanismus annehmen:

$$F \underset{K_1}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} F^* \xrightarrow{K_2} F^+ + e' \text{ (ZnO)}$$

$$F^* \xrightarrow{K_3} + X^-$$

$$(F^*...X^-) \xrightarrow{K_4} F + X + e' \text{ (ZnO)}$$

Es gilt dann:

$$\frac{d[F^*]}{dt} = \text{const.} - K_2 [F^*] - K_3 [F^*][X^-] \qquad (1)$$

und man erhält im stationären Fall

$$[F^*] = \frac{\text{const.}}{K_3[X^-] + K_2} \qquad (2)$$

Für den Photostrom I gilt die Beziehung

$$I = \frac{dn_e}{dt} = K_4 [(F^*...X^-)] \qquad (3)$$

Die Rückreaktion ($K_1$) (Fluoreszenz) ist dabei vernachlässigt, da sie im Vergleich zur Komplexbildung ($K_3$) nur in geringem Ausmaß abläuft. Weiterhin ist die direkte Elektroneninjektion ($K_2$) gegenüber der Komplexbildung ($K_3$) und der nachfolgenden Injektion ($K_4$) bei der Ableitung unberücksichtigt geblieben. Bei Stationarität gilt nun:

$$\frac{d[(F^*...X^-)]}{dt} = K_3 [F^*] [X^-] - K_4 [(F^*...X^-)] = 0 \qquad (4)$$

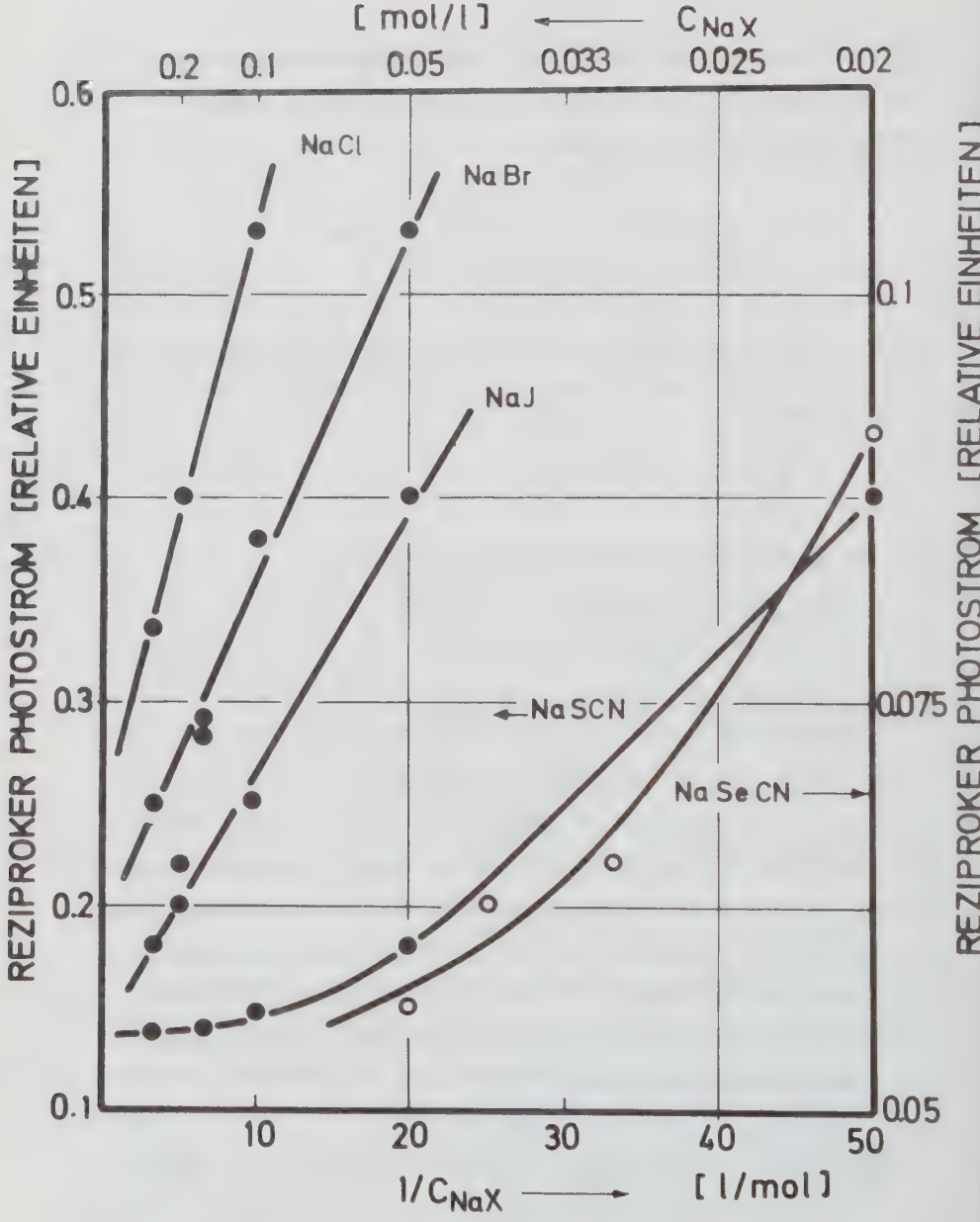



Abb. 25 Reziproker Photostrom als Funktion von $\frac{1}{C_{NaX}}$

Durch Substitution von (2) und (3) und Umformung erhält man einen Ausdruck für die Abhängigkeit des Photostromes I von der Ionenkonzentration $[X^-]$.

$$\frac{1}{I} = K + K' \cdot \frac{1}{[X^-]} \qquad (5)$$

Trägt man den reziproken Photostrom gegen die reziproke Salzkonzentration auf, so erhält man tatsächlich eine Gerade (Abb. 25). Für NaCl, NaBr und NaJ ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit dem formulierten Mechanismus.

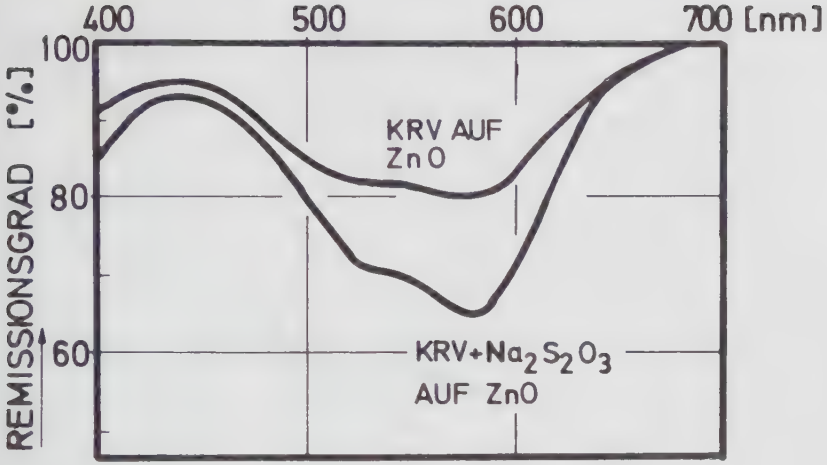
Für NaSeCN und NaSCN treten jedoch Abweichungen auf, d.h. daß eine Photostromerhöhung aufgrund einer verstärkten Adsorption, die mit RHB bei $SCN^-$- Zugabe beobachtet wird, mit diesem Modell nicht erklärt werden kann. Dies ist ersichtlich aus der kinetischen Auswertung der Photoströme als Funktion der Salzkonzentration und auch aus den Abweichungen bei den Experimenten zur Fluoreszenzlöschung, die für $SCN^-$ keine Übereinstimmung mit der beobachteten Photostromzunahme ergeben.

## 5.4. Untersuchungen an einem Triphenylmethanfarbstoff (KRV)

Aus der Klasse der Triphenylmethanfarbstoffe wurde Kristallviolett (KRV) als typischer Vertreter gewählt und im Hinblick auf seine Sensibilisatoreigenschaften untersucht. Von MEMMING und TRIBUTSCH [68] sowie von GERISCHER [69] liegen Untersuchungen mit KRV an ZnO-Anoden vor.

Es wurde festgestellt, daß KRV in der elektrochemischen Kette ein schlechter Sensibilisator ist, daß sich jedoch seine sensibilisierenden Eigenschaften durch Zugabe von Salzen wie $Na_2S_2O_3$, NaOCN, $NaN_3$ u.a. beträchtlich steigern lassen. Es wurde vermutet, daß bei der starken Photostromerhöhung Adsorptionseffekte eine Rolle spielen. Tatsächlich erkennt man anhand des Remissionsspektrums in Abb. 26 a eine verstärkte Adsorption von KRV an ZnO, wenn man $Na_2S_2O_3$ zusetzt.

Die Preßlinge wurden so hergestellt, daß zu 20 g ZnO ("Kolloidal Extra" der Fa. Zinkweiß) 0,01 mol $Na_2S_2O_3$ zugesetzt wurde. Das ZnO wurde dann mit einer Lösung von i-Propanol/Aceton/$H_2O$ im Verhältnis 1:1:1,5, die $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ molar an KRV war, versetzt und gerührt. Nachdem sich das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hatte, wurde abgenutscht, getrocknet und das Pulver zu Preßlingen verarbeitet.



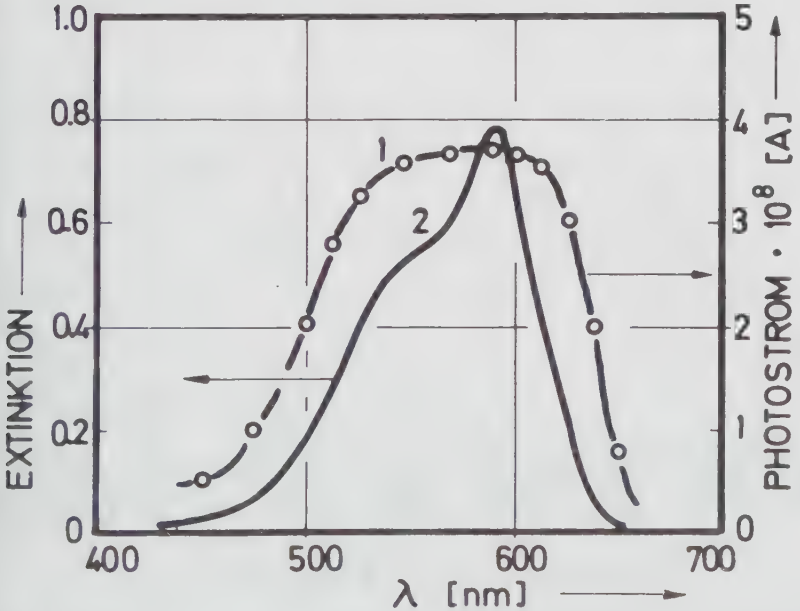




Abb. 26a Remissionsspektren von Kristallviolett auf Zinkoxid

Abb. 26b Photostromspektrum von Kristallviolett (1)

$C_{KRV}$ = 5 x $10^{-5}$ molar

$C_{NaOCN}$ = 0.01 molar

pH = 4,6 (Acetat-Puffer)

Extinktionsspektrum von Kristallviolett (2)

$C_{KRV}$ = $10^{-5}$ molar

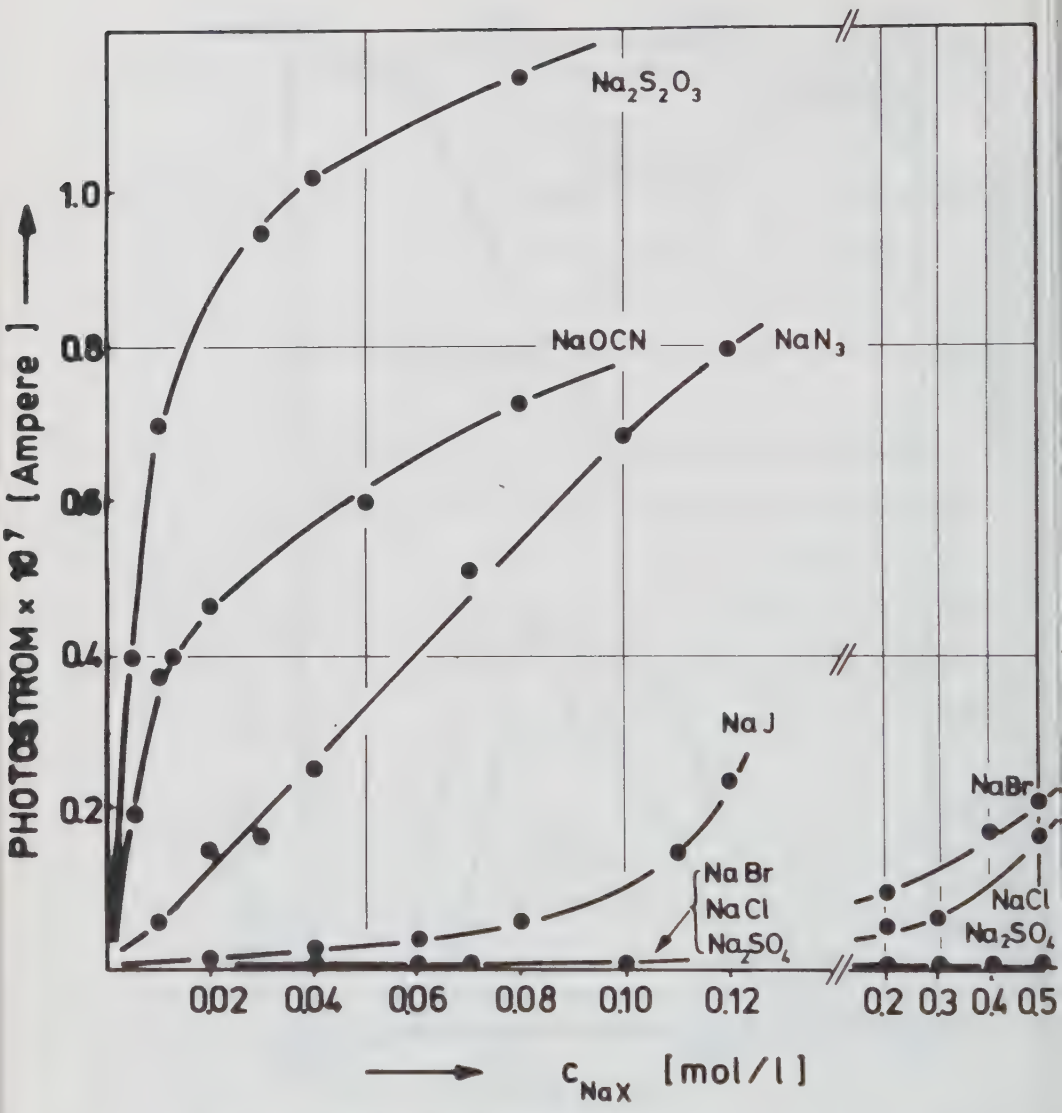



Abb. 27 Sensibilisierter Photostrom als Funktion der Salzzugabe für Kristallviolett

$C_{KRV}$ = 5 x $10^{-5}$ molar

pH = 4,6 (Acetat-Puffer)

$\lambda$ = 560 nm

Photostrom für $C_{NaX}$ = 0:J = 2 x $10^{-10}$A

Dunkelstrom $J_D$ = 1 x $10^{-10}$A

Ein Vergleich mit dem optischen Spektrum in Abb. 26 b zeigt nur eine geringe Bandenverschiebung. Im Photostromspektrum kann man eine Verschiebung nicht erkennen, da die Bande stark verbreitert ist. In Handversuchen wurde festgestellt, daß bei Zugabe von $Na_2S_2O_3$, NaOCN und $NaN_3$ die Extinktion wäßriger Lösungen von KRV abnimmt. Geht man zu anderen Lösungsmitteln über, wie z.B. Acetonitril, so genügen schon geringe Mengen von $Na_2S_2O_3$, um die Farbe des KRV zum Verschwinden zu bringen. Diese Reaktion ist reversibel, denn verdünnt man die Lösung mit Wasser, so erscheint die Farbe wieder.

Es handelt sich hier um eine Additionsreaktion zwischen KRV und dem Thiosulfat-Anion, die auch andere kationische Triphenylmethan-Farbstoffe eingehen. BUTTGEREIT und SCHEIBE [64] untersuchten diese reversiblen Gleichgewichtsreaktionen und stellen einen starken Einfluß des Lösungsmittels fest.
Die Reaktion

$$F^+ + X^- \rightleftharpoons \underset{\text{farblos}}{F - X} \qquad (1)$$

ist zudem stark von der Nucleophilie des Anions abhängig.

Man beobachtet nun, daß solche nucleophilen Anionen den Photostrom in der elektrochemischen Zelle stark beeinflussen.

Man entnimmt der Abb. 27 die starke Erhöhung der Stromausbeute bei Salzzugabe. Besonders wirksam ist $Na_2S_2O_3$, das den Strom bei einer Konzentration von c = 0,1 mol/l etwa um den Faktor 100 erhöht. Bemerkenswert ist auch, daß hier schon bei c < 0,05 mol/l bedeutende Photostromänderungen auftreten. Die Anionen von NaOCN und $NaN_3$ sind nicht ganz so wirksam, verursachen aber auch noch einen starken Effekt. Relativ geringe Stromänderungen geben die Halogenionen, die gerade bei RHB als gute Cosensibilisatoren wirkten. Hier beobachtet man erst bei höheren Konzentrationen einen Einfluß.

Die gute Adduktbildung dieser Anionen mit Triphenylmethan-Farbstoffen könnte die starke Photostromerhöhung erklären, denn wenn man auch hier eine Cosensibilisierung wie bei RHB annimmt, so wird durch die Additionsreaktion von Farbstoff und Anion ein Ladungsübertritt sicher begünstigt. Dann ist auch zu erklären, warum die Halogenide keinen großen Einfluß zeigen, denn bei ihnen ist das Gleichgewicht nach (1) wegen ihrer geringen Nucleophilie nach links verschoben.

Beobachtet man nun das zeitliche Verhalten der Photoströme, so stellt man fest, daß es mitunter sehr lange dauert (bis zu 10 min), bis sich ein stationärer Photostrom einstellt. Abb. 28 gibt diesen Sachverhalt wieder. Die Kurvenzüge (1a) und (2) sind punktweise durch kurzzeitige Belichtung gewonnen, d.h. die Reaktion zum Erreichen des stationären Zustandes eines hohen Stromes läuft im Dunkeln ab. Der Dunkelstrom selbst

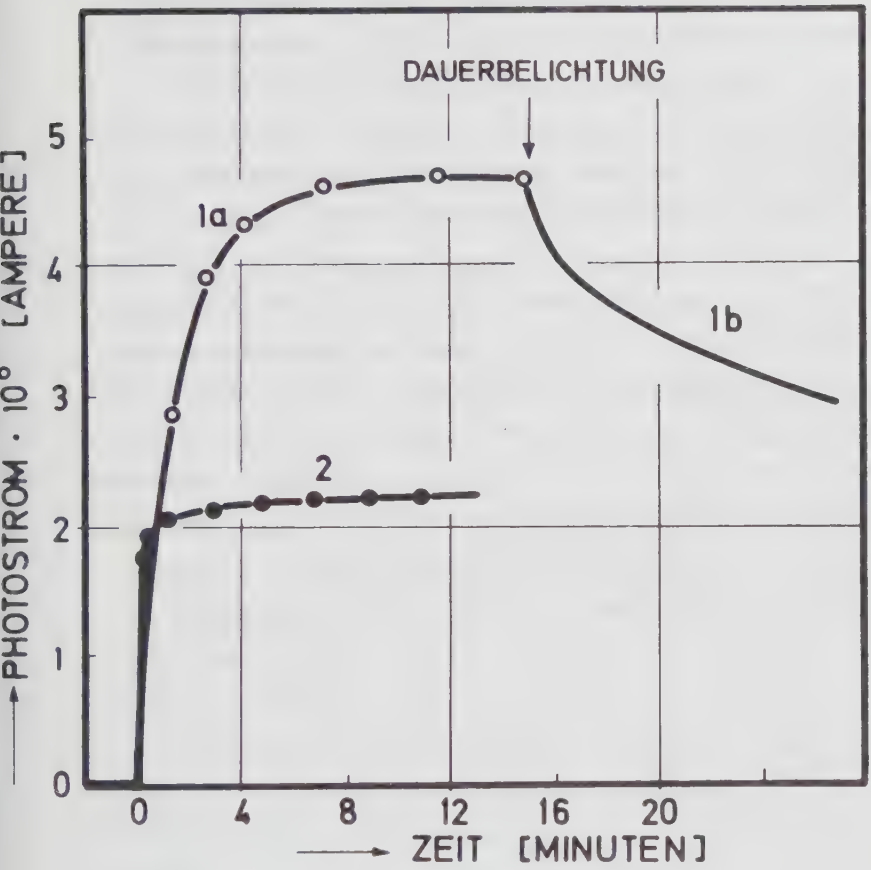



Abb. 28 Zeitliches Verhalten des Photostromes von Kristallviolett bei Zusatz von NaOCN

$C_{KRV}$ = 5 x $10^{-5}$ molar

$C_{NaOCN}$ = 1,2 x $10^{-2}$ molar (1a,1b)

$C_{NaOCN}$ = 0,5 x $10^{-2}$ molar (2)

$\lambda$ = 560 nm, pH = 4,6

Belichtung: punktuell (1a)
dauernd (1b)

bleibt jedoch klein ($I_D \sim 10^{-10}$A). Strahlt man jetzt Dauerlicht ein, so sinkt der Strom merklich ab, steigt dann aber wieder an, sobald man verdunkelt und durch punktuelle Belichtung kontrolliert, wie weit diese Dunkelreaktion wieder fortgeschritten ist. Durch Dauerlichteinstrahlung wird sie stark gestört, da der Photostrom stetig sinkt.

Da diese Reaktion sehr langsam abläuft und es Minuten dauert, bis der Strom konstant bleibt, liegt die Vermutung nahe, daß sich hier im Dunkeln das Adsorptionsgleichgewicht des KRV am ZnO einstellt. Auch das Remissionsspektrum (Abb. 26 a ) läßt diese Deutung zu, denn die Adsorption wie auch der Photostrom wird durch Zusatz von $Na_2S_2O_3$ deutlich erhöht. Eine Cosensibilisierung ist jedoch neben der Adsorptionserhöhung nicht auszuschließen und könnte als Parallelreaktion ablaufen.

## 5.5. Untersuchungen an einem Thiazinfarbstoff (Methylenblau)

Obwohl Methylenblau (MB) seit langem als guter Sensibilisator in elektrophotographischen Schichten verwendet wird, scheiterte bislang der Versuch, durch ihn sensibilisierte Photoströme nachzuweisen. Bei genauen Messungen beobachtet man in wäßrigen Lösungen einen sehr kleinen Photostrom, der nur wenig über dem Dunkelstrom liegt und unbedeutend ist. Es konnte nun nachgewiesen werden, daß bei Verwendung aprotischer dipolarer Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid (DMSO), Dimethylformamid (DMFA) und i-Propanol (IPP) durch Injektion Ladungsträger auftreten, die einen Photostrom bis zu $2 \cdot 10^{-9}$ $Acm^{-2}$ verursachen.

In Abb. 29a ist das optische Spektrum von MB in DMSO und Wasser angegeben. Es deckt sich in etwa mit dem Photostromspektrum in Abb. 29b, das mit einer $2 \cdot 10^{-4}$ molaren MB-Lösung in 75 % DMSO (Rest $H_2O$) erhalten wurde. Abb. 30 gibt einen Vergleich der Photostromkurven durch ZnO in Gegenwart verschiedener dipolarer aprotischer Lösungsmittel. Gemessen wurde der Photostrom in Abhängigkeit vom Lösungsmittelzusatz. Mit DMSO ergeben sich bei steigenden Konzentrationen recht hohe Werte, mit DMFA liegen sie etwas niedriger. Während der Strom bei Verwendung von IPP ein Minimum durchläuft, fällt er bei Acetonitril und Aceton mit steigendem Gehalt stetig ab.

Untersucht man das zeitliche Verhalten der Photoströme, so beobachtet man große Zeitkonstanten des Anstiegs und Abfalls.

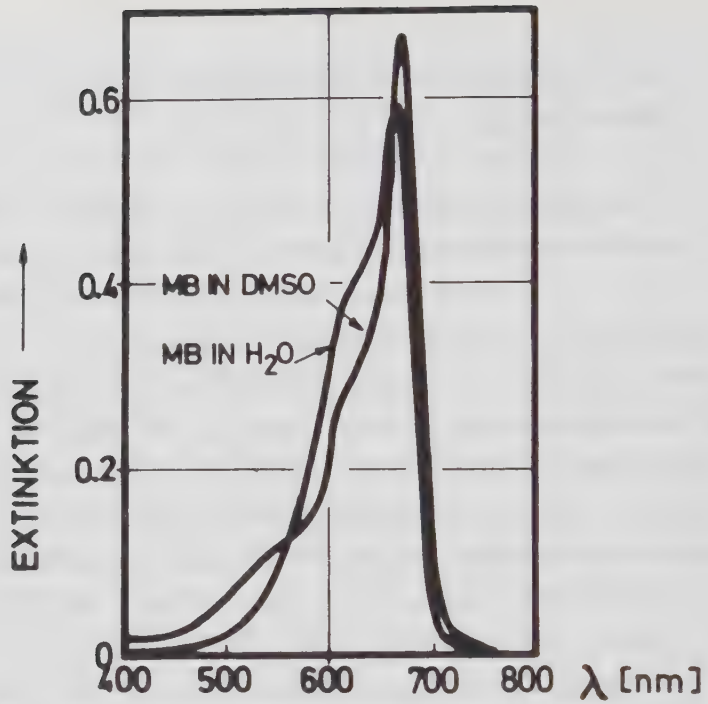



Abb. 29a Extinktionsspektren von Methylenblau in $H_2O$ und DMSO, $C_{MB} = 10^{-5}$ molar

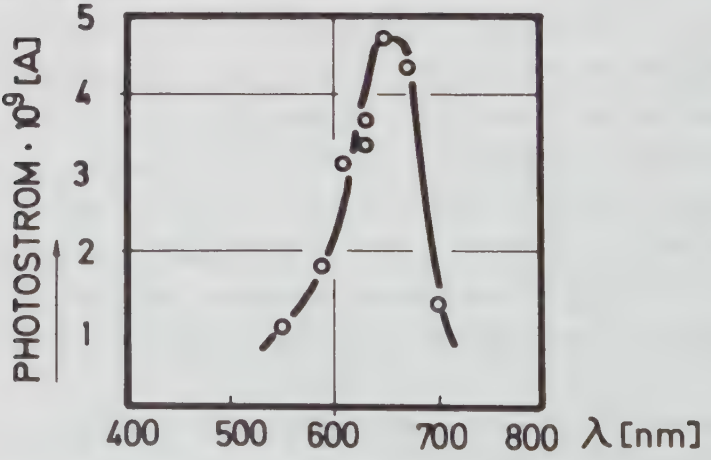



Abb. 29b Photostromspektrum von Methylenblau in 75% DMSO, $C_{MB} = 2 \times 10^{-4}$ molar

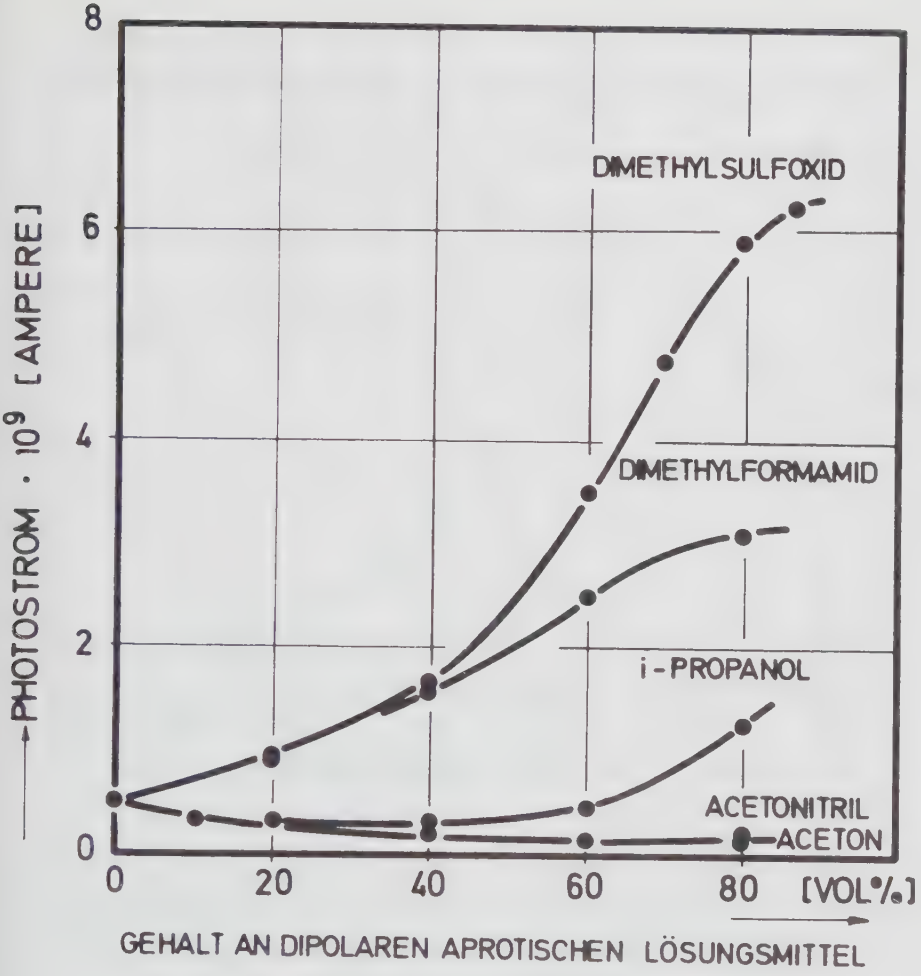



Abb. 30 Sensibilisierte Photoströme von Methylenblau in dipolaren aprotischen Lösungsmitteln

$C_{HAc/NaAc}$ = 0.05 molar

$C_{MB}$ = $2 \times 10^{-4}$ molar

$\lambda$ = 650 nm

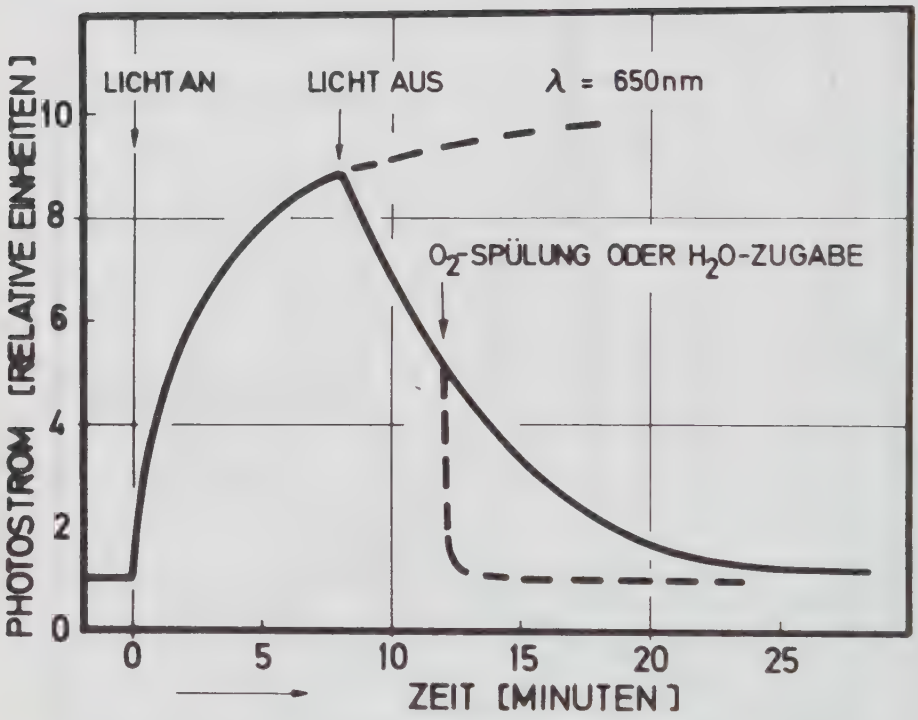



Abb. 31 Zeitliches Verhalten des Photostromes von Methylenblau in 75 % DMSO

$C_{MB} = 5 \cdot 10^{-4}$ molar

$\lambda$ = 650 nm

Dieser Sachverhalt wird in Abb. 31 wiedergegeben. In 75 % DMSO-Lösung als Elektrolyt und $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l Farbstoff wird mit einer Wellenlänge von $\lambda$ = 650 nm belichtet. Erst nach etwa 20 min ist ein Plateau des Stromanstiegs erkennbar. Ähnlich lange dauert es, bis nach dem Lichtausschalten der Photostrom wieder abgeklungen ist.

Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, daß bei diesen Experimenten die in die Elektrode injizierten Elektronen gar nicht vom angeregten MB stammen, denn dann müßte der Stromanstieg momentan erfolgen, sondern von reaktiven Zwischenprodukten einer photochemischen Reaktion herrühren, die über den angeregten langlebigen Triplettzustand von MB initiiert wird. Dann bewirken die aprotischen Lösungsmittel eine Stabilisierung reaktionsfähiger Moleküle, deren Lebensdauer in wäßriger Lösung derart gering ist, daß sie mit einer Strommessung nicht nachgewiesen werden können. Erst bei Zugabe von Lösungsmitteln wie DMSO, von dem bekannt ist, daß es mit Wasser in starke Wechselwirkungen treten kann [70], wird ein Nachweis reaktiver Teilchen möglich. In solchen Lösungen wird das Wasser durch eine Art Komplexbildung teilweise gebunden, so daß gelöste Teilchen vorwiegend von DMSO solvatisiert werden, was die photochemische Bildung reaktionsfähiger Moleküle begünstigt.

Für eine Reihe von Farbstoffen ist die photochemische Bildung radikalischer Zwischenstufen möglich. Sie entstehen, indem der angeregte Triplettzustand mit einem

Molekül im Grundzustand reagiert, wobei semioxidierte und -reduzierte Radikale [71] gebildet werden.

Spült man die Zelle mit Sauerstoff, so ist sofort ein abrupter Photostromabfall festzustellen. Sauerstoff kann als Löschmolekül den Triplett-Zustand desaktivieren, so daß keine Photo-Reaktion mehr abläuft, oder er kann auch als Radikalfänger inhibierend wirken, so daß ein schneller Abbau der reaktiven Moleküle erfolgt.

Die aktiven Teilchen, die für eine Elektroneninjektion ins Zinkoxid in Frage kommen, können nach folgendem Reaktionsschema entstehen:

$$F \rightleftharpoons {}^1F^* \rightarrow {}^3F^* \xrightarrow{K_1} P \xrightarrow{K_2} P^+ + e'(ZnO) \qquad (1)$$

Die Abreaktion von P nach dem Lichtausschalten ist gegeben durch

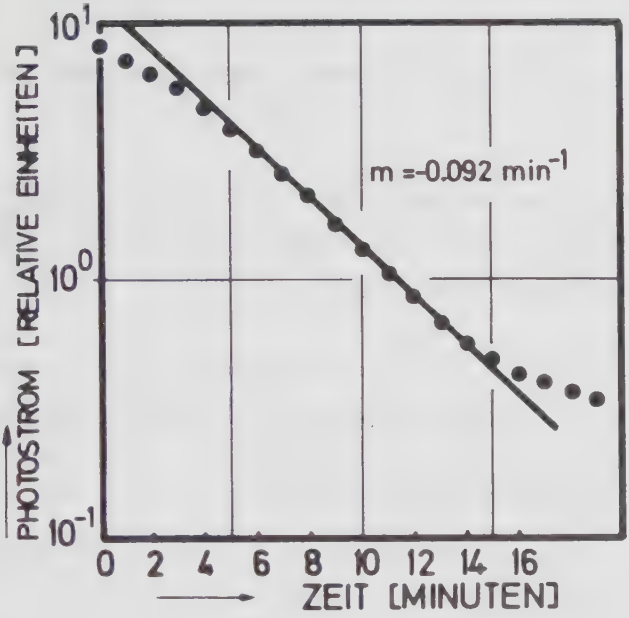
$$\frac{d[P]}{dt} = -K_2 [P] \qquad (2.1)$$

Da der Photostrom I der Konzentration von P proportional ist, ergibt sich mit der Integration von (2.1.)

$$I \sim [P_0] \cdot \exp(-K_2 \cdot t) \qquad (2.2.)$$

$$\log I = -2{,}3\ K_2 t + \text{const.} \qquad (2.3.)$$

Das heißt, wenn man den Photostrom logarithmisch gegen die Zeit t aufträgt, sollte sich eine Gerade ergeben. Das Ergebnis sieht man in Abb. 32. Abweichungen ergeben sich für die



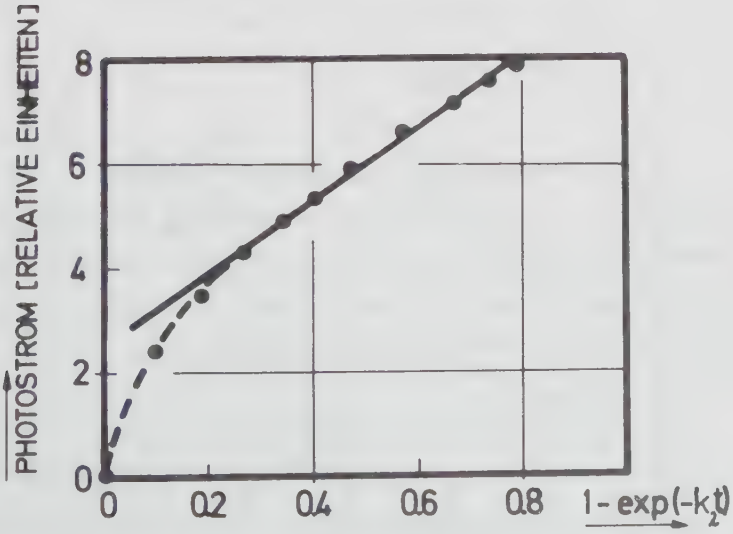




Abb. 32 Photostromabfall als Funktion der Zeit

Abb. 33 Photostromanstieg als Funktion von 1-exp(-$k_1$t)

unteren und oberen Bereiche. Die Krümmung bei $t \rightarrow 0$ ist damit zu erklären, daß beim Lichtausschalten noch P nachgeliefert wird. Der Abfall des Photostromes ist hier nämlich langsamer,als es dem exponentiellen Abklingen entspricht.

Unter Berücksichtigung der Umrechnung auf natürliche Logarithmen erhält man nach Abb. 32 aus der Steigung $m = -0{,}092\ min^{-1}$ eine Zerfallskonstante von $K_2 = 0{,}21\ min^{-1}$.

Für den Photostromanstieg gilt:

$$\frac{d[P]}{dt} = K_1 [{}^3F^*] - K_2[P] \qquad (2.4.)$$

Im Fall der Stationarität ist:

$$K_1[{}^3F^*] = \text{const und} \qquad (2.5.)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = 0 \qquad (2.6.)$$

Die Beziehung für den Photostrom lautet dann:

$$I \sim 1 - \exp(-K_2 t) \qquad (2.7.)$$

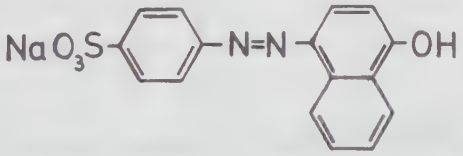
Wie aus Abb. 33 ersichtlich ist, gilt diese Beziehung nicht für Werte von $t \rightarrow 0$. Dies ist verständlich, da die Annahme der Stationarität für $t \rightarrow 0$ nicht gegeben ist, weil es eine gewisse Zeit dauert, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Für alle übrigen Werte ist die obige Beziehung (2.7.) jedoch gut erfüllt.

## 5.6. Untersuchungen an binären Farbstoffsystemen

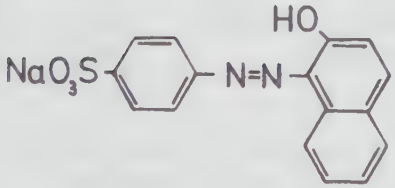
### 5.6.1. Messungen am System Orange I/II (O I/II)-Rhodamin B (RHB)

Da die Verwendung binärer Farbstoffsysteme in ZnO/Harz-Schichten technische Bedeutung hat, ist ein Verständnis des Reaktionsmechanismus bei der Sensibilisierung wünschenswert.

Es wurden deshalb Photostrommessungen an dem System Orange I (O I)/RHB und Orange II (O II)/RHB durchgeführt. O I und O II sind relativ schlechte Sensibilisatoren mit einem Photostrommaximum bei $\lambda$ = 460 nm. Diese beiden Azofarbstoffe unterscheiden sich nur durch die Stellung einer Hydroxylgruppe:




O I




O II

Doch zeigt sich im Sensibilisierungsverhalten beider Farbstoffe dargestellt durch Kurve (1) und (2) in Abb. 34 kein Unterschied. Gibt man zu den Azofarbstoffen RHB hinzu, dann

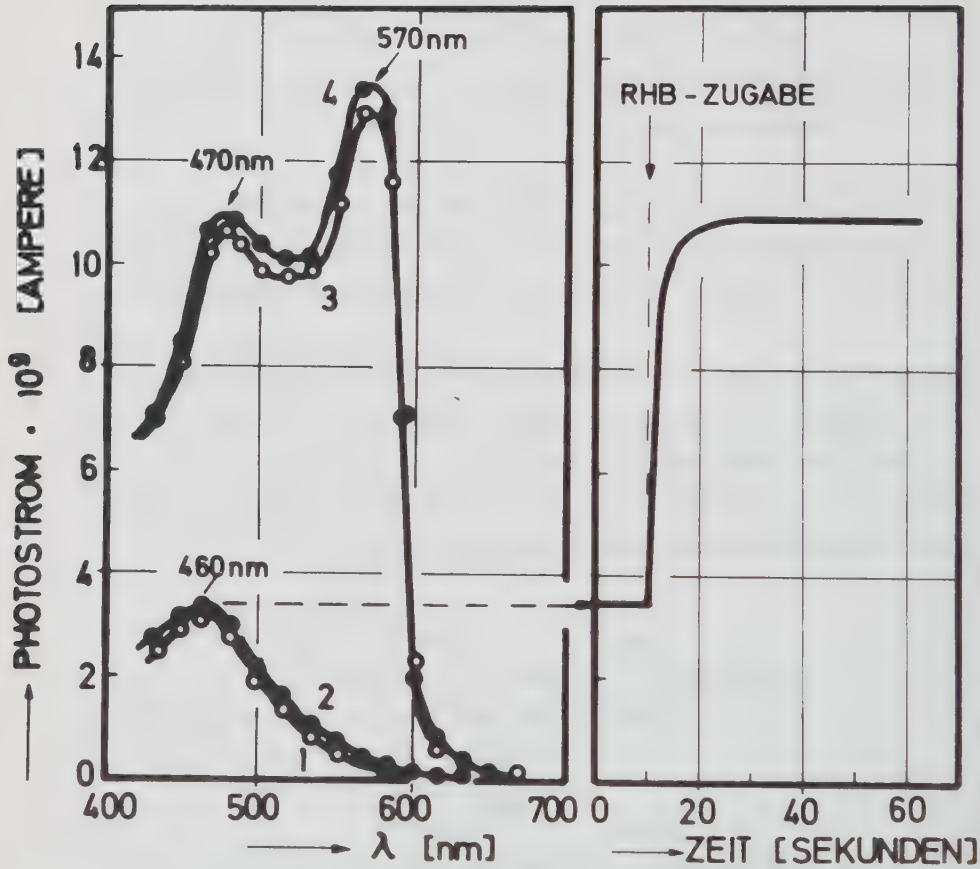



Abb. 34a Sensibilisierte Photoströme als Funktion der Wellenlänge des binären Farbstoffsystems Orange I/II-Rhodamin B

pH = 4,6 (Acetat-Puffer)

$C_{OI} = 5 \times 10^{-4}$ molar (1), $C_{OII} = 5 \times 10^{-4}$ molar (2)

$C_{OI} = 4{,}6 \times 10^{-4}$ molar + $C_{RHB} = 0.9 \times 10^{-4}$ molar (3)

$C_{OII} = 4{,}6 \times 10^{-4}$ molar + $C_{RHB} = 0.9 \times 10^{-4}$ molar (4)

Abb. 34b Zeitabhängigkeit des Photostroms bei $\lambda$ = 460 nm und Rhodamin B-Zugabe

erhält man neben der Sensibilisierung von RHB mit einem Maximum bei 570 nm ein zweites Maximum bei 470 nm, wie die Kurven (3) und (4) angeben. Verfolgt man den Stromanstieg bei 460 nm im Absorptionsbereich der Azofarbstoffe, abhängig von der RHB-Konzentration im Elektrolyt, so stellt man eine kräftige Photostromerhöhung fest. Diese Zusammenhänge sind in Abb. 35 verdeutlicht.

Man kann also feststellen, daß, obwohl OI und OII nur mäßige Sensibilisatoren sind, bei Anwesenheit von RHB ein zusätzlicher Photostrom in einem Wellenlängenbereich auftritt, in dem RHB nicht selbst sensibilisiert.

Chelatkomplexe können bei O I ausgeschlossen werden, da sich das optische Spektrum durch Zugabe von $Zn^{++}$ nicht ändert. Im Neutralen und Alkalischen tritt keine Sensibilisierung auf, wie sie sonst bei chelatkomplexbildenden Farbstoffen wie Morin u.a. gefunden wird. Nun ist der Photostrom von O II etwa genauso groß wie der von O I, obwohl bei O II sterisch eine Komplexbildung möglich wäre, die sich eventuell in stärkerer Adsorption und besserer Sensibilisierung bemerkbar machen könnte. Dies ist jedoch nicht der Fall. Bei Zugabe von RHB resultiert für beide Farbstoffe die gleiche Photostromerhöhung. Daß die energetischen Wechselwirkungen in beiden Systemen ähnlich verlaufen, liegt deshalb nahe.

Die experimentellen Beobachtungen lassen sich zwanglos mit der Annahme einer Energieübertragung zwischen beiden Farbstof-

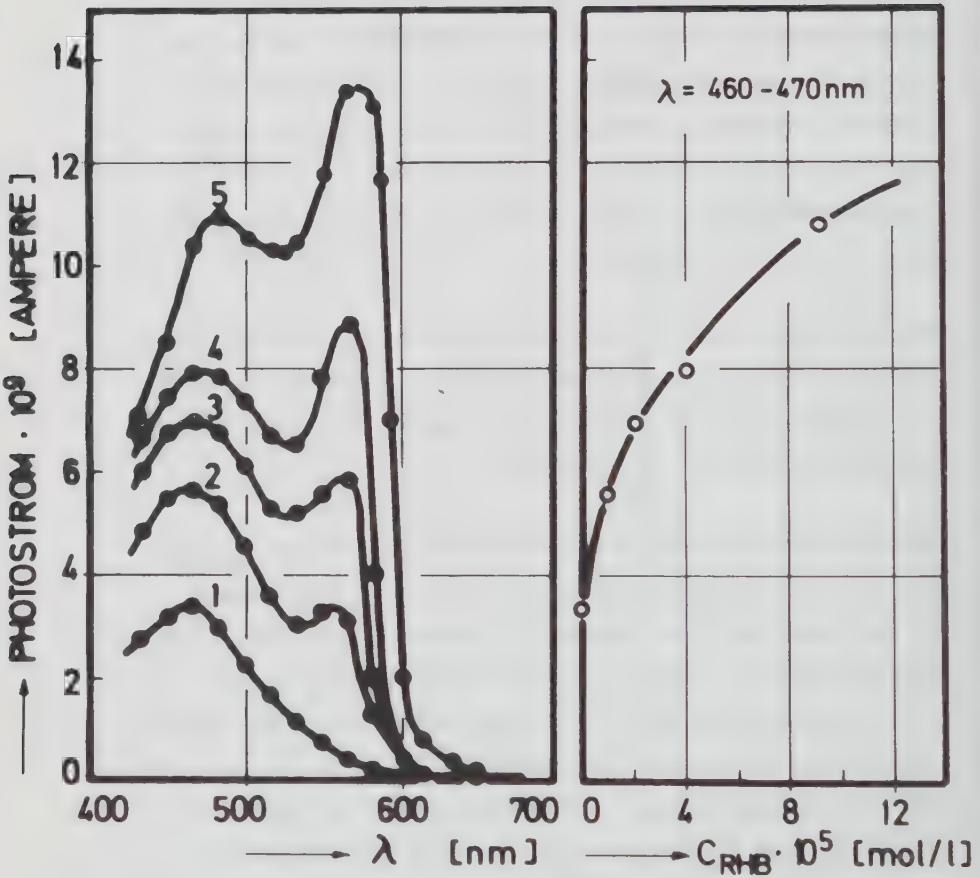



Abb. 35a Sensibilisierte Photoströme als Funktion der Wellenlänge des binären Farbstoffsystems Orange II-Rhodamin B bei konstanter Konzentration an Orange II

pH = 4,6 (Acetat-Puffer)

$C_{OII} = 5 \times 10^{-4}$ molar (1)

Zugabe an RHB: + $C_{RHB} = 10^{-5}$ molar (2), + $C_{RHB} = 2 \times 10^{-5}$ molar (3)

+ $C_{RHB} = 4 \times 10^{-5}$ molar (4), + $C_{RHB} = 9 \times 10^{-5}$ molar (5)

Abb. 35b Anstieg des sensibilisierten Photostromes bei $\lambda$ = 460 - 470 nm als Funktion der Rhodamin B-Konzentration

fen deuten. Der Azofarbstoff wird bei 460 nm angeregt, überträgt die aufgenommene Anregungsenergie auf ein RHB-Molekül, das dann in bekannter Weise Elektronen injiziert gemäß

$$A \xrightarrow{h\nu\ (460\ nm)} A^* \qquad (1)$$

$$A^* + R \longrightarrow A + R^* \qquad (2)$$

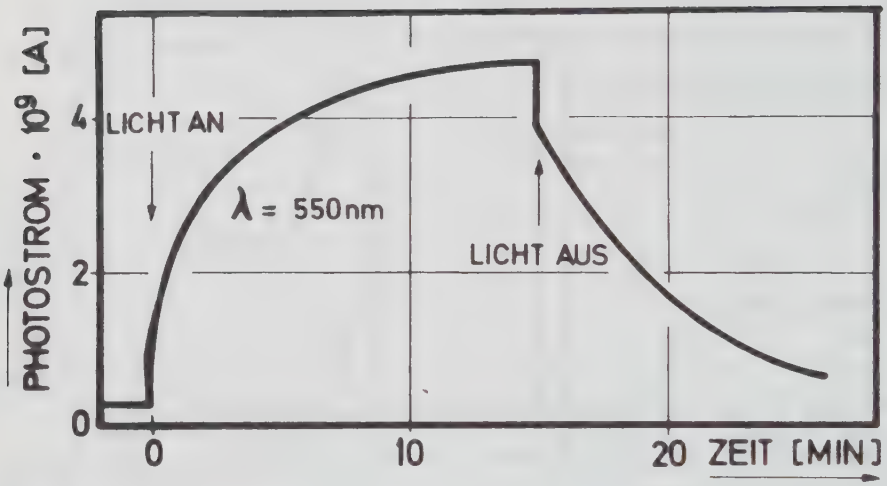
$$R^* \longrightarrow R^+ + e'(ZnO) \qquad (3)$$

A = Azofarbstoff
R = RHB

Bedingung für diesen Reaktionsablauf in einem binären Farbstoffsystem ist, daß die vom Azofarbstoff absorbierte Energie größer oder mindestens gleich der Energie ist, die benötigt wird, um das RHB-Molekül anzuregen. Dieser Mechanismus ist ein Beispiel für eine Energieübertragung in Lösung, bzw. zwischen solvatisierten und adsorbierten Molekülen mit einer anschließenden Ladungsträgerinjektion.

### 5.6.2. Messungen am System Methylenblau/Rhodamin B

Das Verhalten von Methylenblau (MB) und sein Einfluß auf den Photostrom in mehrkomponentigen Farbstoffsystemen wurde schon von HAUFFE und Mitarbeitern [72] studiert. Doch wurden diese Messungen in wäßrigen Lösungen durchgeführt. Interessante Befunde ergeben sich mit nicht-wäßrigen Lösungsmitteln. Es wurden deshalb Photostrommessungen am binären Farbstoffsystem MB/RHB ausgeführt. Die beiden Farbstoffe wurden in 75%igem DMSO gelöst und auf ihre Sensibilisierung in der elektrochemischen Zelle geprüft.



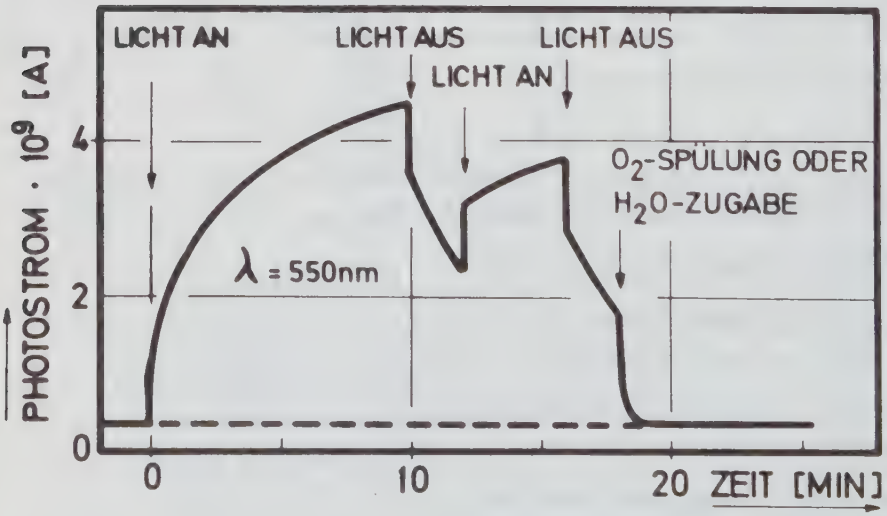




Abb. 36 Zeitliches Verhalten von sensibilisierten Photoströmen einer Methylenblau-Rhodamin B-Lösung in 75 % DMSO

$C_{MB} = 2 \times 10^{-4}$ molar

$C_{RHB} = 10^{-4}$ molar

Abb. 36 gibt zwei typische Photostrom-Zeit-Kurven wieder. Während bei Einstrahlung von Licht im Absorptionsbereich des RHB ($\lambda$ = 550 nm), wenn dieser Farbstoff in DMSO allein zugegen ist, nur ein relativ kleiner Photostrom festzustellen ist, nimmt er größere Werte an, wenn gleichzeitig MB anwesend ist. Man sieht, daß zu Beginn der Lichteinstrahlung ein schneller Stromanstieg erfolgt, dem sich dann ein langsamer Anstieg überlagert. Den schnellen Stromanstieg kann man energetisch ($\lambda$ = 550 nm) und nach seiner Intensität der Sensibilisierung des RHB zuordnen. Der additive zusätzliche Stromanstieg entspricht nach der Charakteristik der Kurvenform einer Sensibilisierung durch MB (siehe Abschnitt 5.5.), doch wird MB bei der eingestrahlten Wellenlänge von $\lambda$ = 550 nm nicht angeregt. Man muß deshalb eine Energieübertragung von RHB auf das MB gemäß folgendem Schema annehmen:

$$RHB \overset{h\nu}{\rightleftharpoons} RHB^* \longrightarrow RHB^+ + e'(ZnO) \qquad (1)$$

$$\searrow \; + MB$$

$$RHB + MB^* \qquad (2)$$

$$MB^* \longrightarrow \longrightarrow P \longrightarrow P^+ + e'(ZnO) \qquad (3)$$

Beim Ausschalten des Lichtes beobachtet man entsprechend einen schnellen Stromabfall, dem sich ein langsamer Teil anschließt.

Daß tatsächlich eine Injektion vom MB erfolgt, läßt sich zeigen, wenn man mit $O_2$ spült. Sauerstoff, der als Löschsubstanz des Triplettzustandes wirkt, läßt den langsam abklingenden Photostromanteil sofort auf den Wert des Dunkelstroms fallen, ähnlich wie es beobachtet wird, wenn MB allein sensibilisiert.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß man die typische Photostrom-Zeit-Charakteristik der MB-Sensibilisierung feststellt, obwohl MB optisch nicht angeregt wird. Beim Ein- und Ausschalten des Lichtes gibt es schnelle Photostromänderungen, die auf die Sensibilisierung des RHB zurückzuführen sind. Bei $O_2$-Spülung oder $H_2O$-Zugabe verschwindet die Sensibilisierung von MB momentan.

## 6. ZUSAMMENFASSUNG

Ein wichtiger Schritt der elektrophotographischen Reproduktion ist der Ladungsdurchtritt durch die Phasengrenze Photohalbleiter/Elektrolyt. Um den Mechanismus der spektralen Sensibilisierung von ZnO zu studieren, werden an der elektrochemischen Kette

+ In/ZnO-Einkristall/Farbstoff + Elektrolyt/Pt −

Messungen des Photostroms durchgeführt, der durch Zusätze zum Elektrolyten gezielt beeinflußt wird. Mit dieser Methode werden binäre Systeme untersucht, in denen zwei Reaktionspartner durch Ladungs- oder Energieaustausch miteinander in Wechselwirkung treten. Die ZnO-Photohalbleiter-Elektrode operiert hier als Sonde und dient zum Nachweis der während des Reaktionsablaufs erzeugten angeregten Zustände organischer (Farbstoff-)Moleküle. Bildung und Abreaktion dieser angeregten Zustände kann mit Hilfe einer (Photo-)Strommessung zeitlich verfolgt werden.

Die pH-Abhängigkeit der durch Rhodamin B und Rose bengale sensibilisierten Photoströme, deren Maximum bei pH 4-5 liegt, kann mit der Änderung des Potentialabfalls in der Helmholtz-Schicht gedeutet werden. Da sich das Potential nach negativen Werten verschiebt, wird das Energieniveau des angeregten Farbstoffs abgesenkt, so daß die Elektroneninjizierung ins Leitungsband des ZnO mit geringerer Quantenausbeute abläuft.

Bei Zugabe umladbarer Ionen ($X^-$ = $Cl^-$, $Br^-$, $J^-$, $SCN^-$ etc.) zum Rhodamin B-haltigen Elektrolyt stellt man eine starke Photostromerhöhung fest, die mit der Fluoreszenzlöschung des Farbstoffs erklärt werden kann gemäß:

$$F \rightleftharpoons F^* \xrightarrow{+ X^-} (F^* \ldots X^-) \longrightarrow F + X + e'(ZnO).$$

Es konnte aufgrund der Abhängigkeit des Photostromes von der Salzkonzentration $[X^-]$ gezeigt werden, daß obige Reaktion wahrscheinlich über einen (Begegnungs-)Komplex zwischen angeregtem Farbstoff und dem Anion abläuft.

Abweichungen treten mit $SCN^-$ und $SeCN^-$ auf. Hier muß man annehmen, da diese Ionen die Adsorption des Farbstoffs stark erhöhen, daß die Fluoreszenzlöschung allein für die starke Photostromerhöhung nicht verantwortlich gemacht werden kann, sondern daß Adsorptionseffekte ebenfalls eine maßgebende Rolle spielen.

Photostrommessungen mit Kristallviolett bei Anwesenheit nucleophiler Anionen ergeben auch hier, daß sowohl Ladungsübertragung als auch Adsorptionsverstärkung bei der Sensibilisierung durch diesen Farbstoff auftreten. Immerhin beobachtet man hier bei Zugabe von $Na_2S_2O_3$ eine Photostromerhöhung um etwa den Faktor 100.

Methylenblau ist ein guter Sensibilisator in elektrophotographischen Schichten. In wäßriger Lösung sensibilisiert er in der elektrochemischen Zelle jedoch nicht. Doch stellt man

hohe Photoströme fest, wenn man dipolare aprotische Lösungsmittel wie DMSO u.ä. verwendet. Photostromanstieg und -abfall erstrecken sich hier über Minuten, so daß man langlebige reaktive Teilchen für den Strom verantwortlich machen muß. Es konnte gezeigt werden, daß die Sensibilisierung nach folgendem Schema abläuft:

$$MB \overset{h\nu}{\rightleftharpoons} MB^* \xrightarrow{K_1} P \xrightarrow{K_2} P^+ + e'(ZnO).$$

Der Photostromabfall ($K_2$) gehorcht einer Reaktion 1. Ordnung. Der Photostromanstieg kann als gleichzeitige Bildung und Abreaktion eines Elektronen injizierenden Teilchens P beschrieben werden.

Die Sensibilisierung der binären Systeme Orange I/II - Rhodamin B und Methylenblau-Rhodamin B wurde anhand von Photostrommessungen untersucht. Man muß annehmen, daß in beiden Systemen eine Energieübertragung zwischen den beiden Farbstoffen abläuft, die so miteinander in Wechselwirkung treten. Diese modellmäßige Annahme konnte im System Methylenblau-Rhodamin B anhand von Photostrom-Zeit-Charakteristiken im System Orange I/II durch die Konzentrationsabhängigkeit der Photoströme nachgewiesen werden.

Literaturverzeichnis

[1] K. HAUFFE, Reaktionen in und an festen Stoffen , 2. Aufl., Springer Verlag 1966

[2] K. HAUFFE, H.J. ENGELL, Z. Elektrochemie, 56, 366 (1952)
K. HAUFFE, Angew. Chemie, 67, 189 (1955), 68, 776 (1956)

[3] W.H. BRATTAIN, C.G.B. GARRETT, Bell Syst. Techn. J., 34, 129 (1955)

[4] K. BOHNENKAMP, H.J. ENGELL, Z. Elektrochem., 61, 1184 (1957)

[5] W. SCHOTTKY in "Halbleiterprobleme", 1, 139 (1954)

[6] R.W. GURNEY, Proc. Roy. Soc. (London), A 134, 137 (1931)

[7] H. GERISCHER, Z. phys. Chem., NF, 26, 223, 325 (1960)

[8] R.A. MARCUS, Ann. Rev. Phys. Chem., 15, 155 (1964)

[9] S.R. MORRISON, Surf. Sci., 15, 363 (1969)

[10] J.F. DEWALD, Bell. Syst. Techn. J., 39, 615 (1960)

[11] J.F. DEWALD in "Semiconductors" von N.B. HANNAY (ed.), ACS Monographie Nr. 140, Reinhold, New York 1959

[12] H. GERISCHER, H. TRIBUTSCH, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 72, 437 (1968)

[13] K. HAUFFE, H.J. DANZMANN, H. PUSCH, J. RANGE, H. VOLZ, J. Electrochem. Soc., 117, 993 (1970)

[14] E.K. PUTZEJKO, A.TERENIN, Zh.Fiz.Khim. SSSR, 23, 676 (1949)

[15] G. HEILAND, E. MOLLWO, F. STÖCKMANN, Sol. State Phys., 8, 191 (1959)

[16] H. KOKADO, T. NAKAYAMA, E. INOUE, J. Phys. Chem. Solids, 31, 2785 (1971)

[17] M.R. DE RIEPEN, J. RANGE, K. HAUFFE, Z. phys. Chemie, NF, 99, 257 (1976)

[18] J. RANGE, Dissertation Göttingen (1968)

[19] H. TRIBUTSCH, Dissertation München (1968)

[20] H. PUSCH, Dissertation Göttingen (1972)

[21] T. WATANABE, A. FUJISHIMA, K. HONDA, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 79, 1213 (1975)

[22] U. BODE, K. HAUFE, Y. ISHIKAWA, H. PUSCH, Z. phys. Chem., NF, 85, 144 (1973)

[23] K. HAUFFE, U. BODE, Farad. Disc. Chem. Soc., 58, 281 (1974)

[24] G. HEILAND, P. KUNSTMANN, H. PFISTER, Z. Physik, 176, 485 (1963

[25] F. LOHMANN, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 70, 87, 428 (1966)

[26] R.G. BATES, Determination of pH , Wiley & Sons, Inc., New York 1964

[27] H. KIESS, J. Phys. Chem. Solids, 31, 2379, 2391 (1970)

[28] K. HAUFFE, V. MARTINEZ, J. RANGE, R. SCHMIDT, Photograph. Korr., 104, 113 (1968)

[29] R. ARNETH, B. LORENZ, Reprographie, 3, 199 (1963)
[30] R. STECHEMESSER, Dissertation Göttingen (1967)
[31] J.L. CAMENISCH, 4. Internat. Kongreß für Reprographie und Information 1975, S. 97
J.L. CAMENISCH, Dissertation Zürich (1974)
[32] H.J. DANZMANN, K. HAUFFE, Ber. Bunsenges. phys. Chemie, 79, 438 (1975)
K. HAUFFE, R. SCHMIDT, Photograph. Korr., 107, 132 (1971)
[33] G. KORTÜM, Reflexionsspektroskopie, Springer, Berlin 1969
[34] N.N.MARKIEWITZ, E.K.PUTZEJKO, Zh.Fiz.Khim.SSSR,36,2393 (1962)
[35] R. BRÄNDLI, Dissertation Zürich (1969)
[36] R. BRÄNDLI, P. RYS, H. ZOLLINGER, H.R. OSWALD, F. SCHWEIZER, Helv. Chem. Acta, 53, 1133 (1970)
[37] K. HUTTNER, S. KNAPPE, Z. anorgan. und allg. Chemie, 190, 33 (1930)
[38] W. KLEBER, Einführung in die Kristallographie, VEB Verlag Technik, Berlin 1963
[39] A. HAUSMANN, Z. Phys., 237, 86 (1970)
[40] M.M. EGOROV, N.N. DOBROVOL'SKII, V.F. KISELEV, G.F. FUHRMANN, S.V. KHRUSTALEVA, Zh.Fiz.Khim. SSSR, 39, 3070 (1965)
[41] O. GLEMSER, E. SCHWARZMANN, Naturwiss., 49, 103 (1962)
[42] R.J. KOKES, J. Phys. Chem., 66, 99 (1962)
[43] K.H. DREXHAGE, M.M. ZWICK, H. KUHN, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 61, 62 (1963)
[44] TH. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen , Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1951
[45] A. TERENIN, I. AKIMOV, J. Phys. Chem., 69, 730 (1965)
[46] R.C. NELSON, J. Phys. Chem., 71, 2517 (1967)
[47] J. HALFDANARSON, Dissertation Göttingen (1975)
[48] B. PETTINGER, H.-R. SCHÖPPEL, H. GERISCHER, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 77, 960 (1973)
[49] F. LOHMANN, Kolloid-Z. u. Z.Polymere,250, 748 (1972)
[50] L. BLOK, Dissertation Utrecht (1968)
[51] R.K. SWANK, Phys. Rev., 153, 844 (1967)
[52] A. TERENIN, I. AKIMOV, Z. phys. Chem., 217, 307 (1961)
[53] R.A.L. VANDEN BERGHE, W.P. GOMES, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 76, 481 (1972)
[54] G.SCHEIBE, D. BRÜCK, F. DÖRR, Chem. Berichte, 85, 867 (1952)
[55] C.E.K. MEES, The Theory of the Photographic Process, Macmillan & Co., Ltd., London 1966

[56] H. FRIESER, G. HAASE, E. KLEIN, Die Grundlagen der photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden, Akadem. Verlagsges., Frankfurt 1968, Bd.3, S. 1052

[57] H. MEIER, Photochemie organischer Farbstoffe, Springer, Berlin 1963

[58] G. OSTER, H. WASSERMANN, J. Phys. Chem., 66, 1536 (1962)
G. OSTER, A.H. ADELMAN, J. Am. Chem. Soc., 78, 913, 3977 (1956)

[59] V.J. NORMAN, Austr. J. Chem., 23, 2171 (1970)

[60] CHR. REICHARDT, Lösungsmitteleffekte in der organischen Chemie Verlag Chemie, 1973

[61] H. ERBSE, K. HAUFFE, J. RANGE, Z. Phys. Chem., NF., 74, 248 (1971)

[62] E. STAHL, Dünnschicht-Chromatographie, Springer, Berlin 1962
K. RANDERATH, Dünnschicht-Chromatographie, Verlag Chemie, 1965

[63] U. KRÜGER, R. MEMMING, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 78, 670, 679 685 (1974)

[64] G. BUTTGEREIT, G. SCHEIBE, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 69, 301 (1965)

[65] H. LEONHARDT, A. WELLER, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 67, 791 (1963)

[66] G. BRIEGLEB, Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe, Springer, Berlin 1961

[67] R.B. McKAY, P.J. HILLSON, Trans. Far. Soc., 61, 1800 (1965)

[68] R. MEMMING, H. TRIBUTSCH, J. Phys. Chem., 75, 562 (1971)

[69] H.GERISCHER, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 77, 771 (1973)

[70] J.M.G. COWIE, P.M. TOPOROWSKI, Canad. J. Chem., 39, 2240 (1961)

[71] L. LINDQVIST, Arkiv för Kemi, 16 79 (1960)

[72] K. HAUFFE, H. PUSCH, J. RANGE, Z.phys.Chem., N.F., 64, 122 (1969

## Lebenslauf

Am 17.4.1948 wurde ich, Udo Bode, als Sohn des Industriekaufmanns Helmut Bode und seiner Ehefrau Elfriede, geb. Schenker in Bockenem, Kreis Hildesheim-Marienburg geboren.

Nach dem Besuch der dortigen Grundschule von Ostern 1954 bis 1958 folgte die Schulausbildung am Gymnasium Seesen, die ich im September 1966 mit der Reifeprüfung abschloß.

Nach meiner Wehrdienstzeit begann ich im Wintersemester 1968/69 das Studium der Chemie an der Technischen Universität Clausthal. Dort bestand ich im Februar 1971 die Diplom-Vorprüfung. Ich wechselte die Hochschule und bin seit dem Wintersemester 1971/72 an der Universität Göttingen immatrikuliert.

Seit dem Frühjahr 1972 bin ich am Institut für Physikalische Chemie tätig. Unter Anleitung von Prof. Dr. K. Hauffe fertigte ich dort eine Diplomarbeit zu dem Thema "Beitrag zur Sensibilisierung des Photostroms an Zinkoxid-Anoden" an und legte im Frühjahr 1973 die Diplom-Hauptprüfung ab.

Aus weiteren Untersuchungen unter Anleitung von Prof.Dr. K. Hauffe über **Probleme** der spektralen Sensibilisierung und über Reaktionen, die an den Phasengrenzen von Photohalbleitern ablaufen, entstand die hier vorgelegte Arbeit.